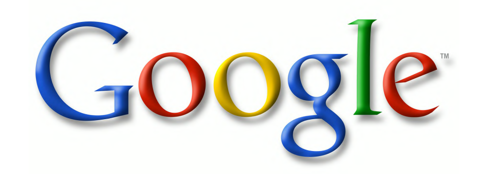
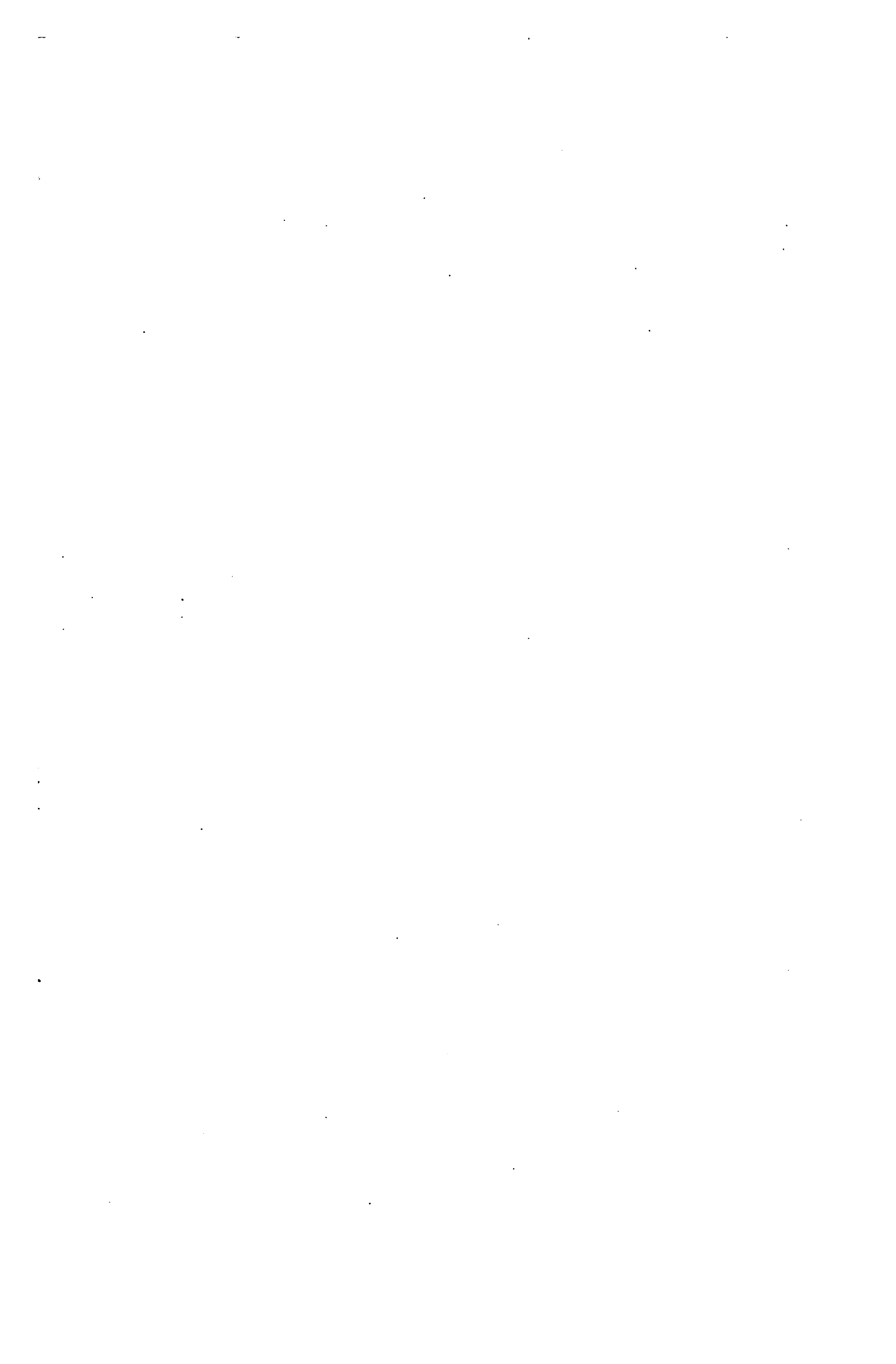



SIGILLVM ACADEMIAE HARVARDIANAE IN NOV ANG
ET
VE
RI
TAS
CHRISTO ECCLESIAE





ACHT VORTRÄGE

ÜBER

PHYSIKALISCHE CHEMIE



ACHT VORTRÄGE

ÜBER

PHYSIKALISCHE CHEMIE

GEHALTEN

AUF EINLADUNG DER UNIVERSITÄT CHICAGO

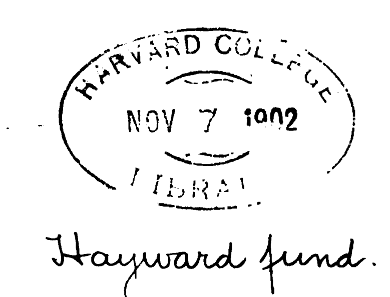
20. BIS 24. JUNI 1901

VON

J. H. VAN 'T HOFF

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN ABBILDUNGEN

BRAUNSCHWEIG
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN
1902


HARVARD COLLEGE
NOV 7 1902
LIBRARY

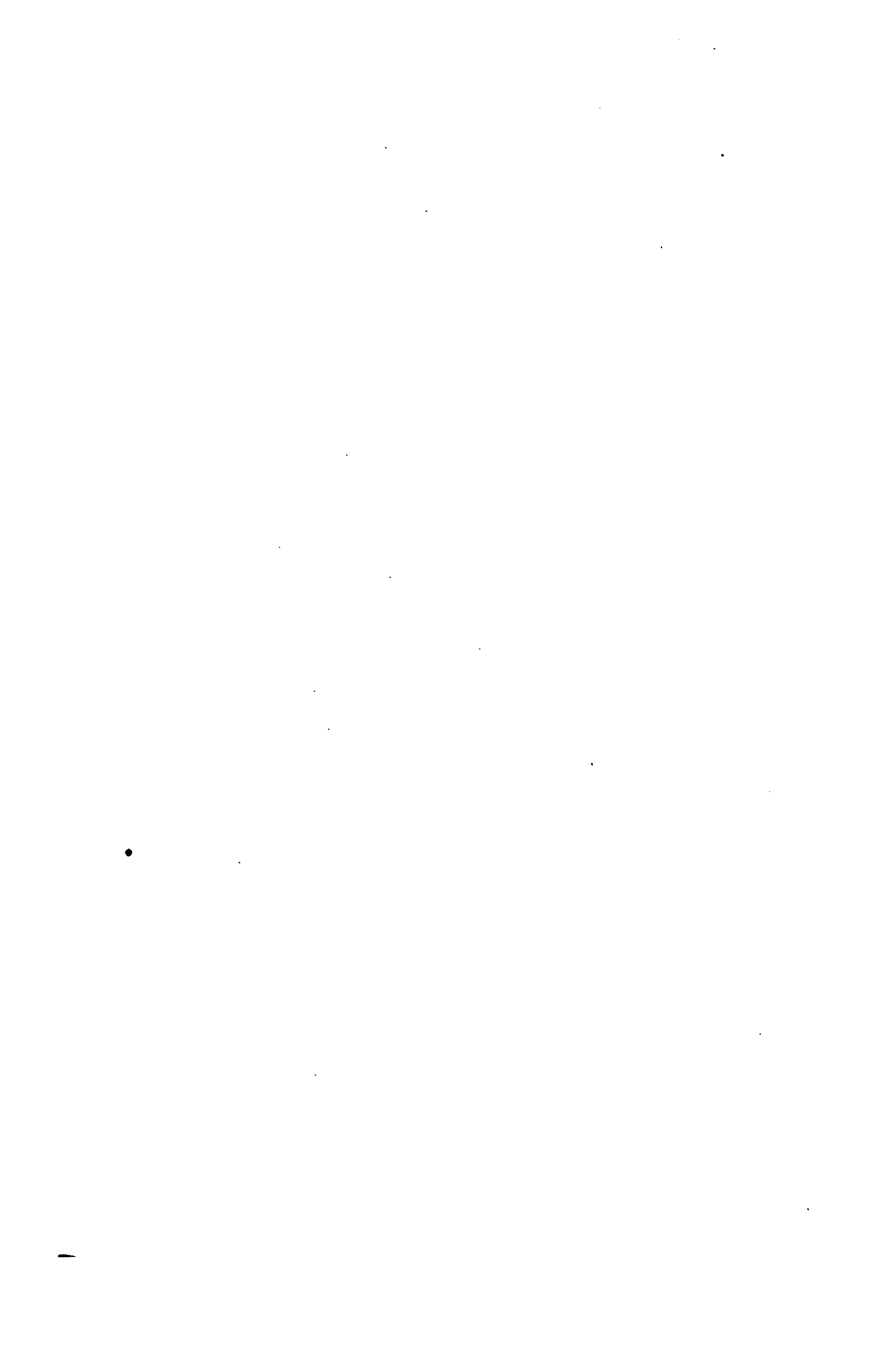
VORWORT.

Die nachfolgenden Vorträge wurden auf Einladung der Universität Chicago bei Gelegenheit des Decenniums ihrer Begründung gehalten. Da die Zeit zur vollständigen Vorbereitung eines jeden Vortrags fehlte, wurde das hier Vorliegende für den Druck mit Hülfe des Stenogramms bearbeitet und weicht davon unwesentlich ab, damit das Ganze möglichst den Charakter eines Gedenkblattes an die schönen Festtage beibehält. Die Einleitung bildet den Inhalt eines sogen. „Educational Conference", zu dem die Gäste der Universität im Hörsaal vom „Kent Theater" aufgefordert wurden. Ich darf nicht unterlassen, Herrn Dr. Barschall für die sorgfältige Mitprüfung der Korrekturen an dieser Stelle bestens zu danken.

Charlottenburg, im Juli 1902.

J. H. van 't Hoff.

INHALT.



Einleitung.

Hochgeehrte Versammlung!

Da ich in den nächsten Tagen eine Reihe von eingehenderen Vorträgen abzuhalten beabsichtige über einige Kapitel der physikalischen Chemie, möchte ich die sogenannte „Educational Conference“ als Einführung zu diesen Vorträgen benutzen.

Ich füge sofort hinzu, dafs einer unserer besten modernen Historiker auf chemischem Gebiete, Ladenburg, in seiner „Entwickelung der Chemie in den letzten 20 Jahren [1])“ ausführt, dafs die Chemie in den letzten 15 bis 20 Jahren charakterisiert ist durch das immer stärkere Hervortreten dieser physikalischen oder, wie manche sagen, der allgemeinen Chemie.

Gestatten Sie mir deshalb, kurz zu erörtern, wie diese physikalische Chemie sich entwickelte und was dieselbe jetzt bedeutet, und erlauben Sie, dafs ich dabei zum Teil auch auf persönliche Erinnerungen mich stütze.

Als ich die Chemie zum erstenmal sah, vor ungefähr 30 Jahren, als junger Student der Bonner Universität, unter direkter Leitung von Einem der berühmtesten, von Kekulé, war nach einem Ausspruch unseres Meisters die Chemie etwa auf einem toten Punkte angelangt und neuer Fortschritt nicht in Sicht.

Die Existenz der Atome, wiewohl eine indirekte chemische Schlufsfolgerung, schien wohl begründet zu sein, gestützt obendrein durch die Molekularauffassung, welche sich wesentlich auf physikalischem Gebiete entwickelt hatte. Die Einzelheiten über

---

[1]) Ahrens, Sammlung, Stuttgart 1900.

die gegenseitige Beziehung der Atome im Molekül waren bekannt, oder die Kenntnis war, in komplizierten resp. neuen Körpern, nur eine Zeitfrage. Und so bedeutete das Symbol (die Formel) des Methylalkohols:

$$\begin{array}{l} H\diagdown \\ H-C-O-H \\ H\diagup \end{array}$$

dafs im Molekül dieses Körpers vier durch H dargestellte Wasserstoffatome neben je einem durch C resp. O angedeuteten Kohlenstoff- und Sauerstoffatom vorhanden sind und dafs dieselben einander festhalten, wie die verbindenden Striche es angeben.

Wie eingehend auch diese Kenntnis sein mochte, darüber war man sich klar, dafs derartige Symbole wesentlich Bilder im Geist oder Diagramme auf Papier sind, und die Chemie sehnte sich nach einen Mann wie Newton, der die Gesetze aufdecken würde, nach denen die Atome in ihrer Konstellation, im Molekül, zusammengehalten, ein abgeschlossenes Ganzes bilden.

Es ist uns wohl allen bekannt, dafs ein derartiger Newton niemals kam. Und dennoch, nur wenige Jahre nach Kekulés mifsmutigem Ausspruche (welchen, nebenbei gesagt, der Lehrer vielleicht niemals seinem Schüler vorhalten soll) entstand die Stereochemie als ein neuer, jetzt wohl entwickelter und lebenskräftiger Zweig unserer Wissenschaft.

Durch diese Stereochemie wurde wenigstens so viel erreicht, dafs, die wirkliche Existenz von Atomen vorausgesetzt, jetzt nicht nur deren gegenseitige Bindungsweise, sondern auch deren gegenseitige Lage im Molekül gegeben ist und das obige Symbol des Methylalkohols wird jetzt zu einem räumlichen Gebilde mit dem Kohlenstoff im Zentrum eines Tetraeders, an dessen Ecken die drei Wasserstoffatome und die Hydroxylgruppe (OH) befindlich sind.

Aber da standen und stehen wir seit mehr als 25 Jahren noch, unbekannt mit den Gesetzen, welche diese relative Lage beherrschen, wiewohl sich vielleicht gerade jetzt durch die Neueinführung des Elektronenbegriffs, die Sachlage wenigstens beim absoluten Nullpunkt etwas zu klären scheint.

Nichtsdestoweniger schritt in diesen 25 Jahren die Unter-

suchung weiter, aber auf ganz anderem Wege, wobei es sich nicht gerade um die obige symbolische Architektur mit den Atomen als Bausteinen handelte. Und so, etwa 15 Jahre nach Kekulés mifsmutigem Ausspruche, erwachte ein zweites Kind der Hoffnung und das war die neu emporblühende physikalische Chemie. Sie entstand nicht auf einmal, mit kaum einem Wissenschaftszweig ist dies ja der Fall; sie entwickelte sich als eine kleine Pflanze, im Schatten, ungesehen, bis sie die Sonne fühlte und auswuchs zu einem Riesenbaum.

Einige, wie Duhem[1]), gehen so weit, dafs sie für diese physikalische Chemie den Rang einer dritten, neben oder zwischen Physik und Chemie stehenden Wissenschaft beanspruchen.

Andere, wie Winkler[2]) und Ladenburg, sind der Meinung, dafs vor der Hand der physikalischen Chemie ein hervorragender Platz im Gebiete der Chemie einzuräumen und die Zweiteilung in organische und anorganische durch eine Dreiteilung zu ersetzen ist. Aus diesem Anlafs ist es von Interesse, zu erwähnen, dafs gerade jetzt die Universität Göttingen die Organisation ihrer chemischen Abteilung auf dieser Grundlage aufbauen will.

Jedoch frei von allen Einteilungsprinzipien, die im Grunde doch etwas Willkürliches haben, weil die Wissenschaft, wie die Natur, welche sie abspiegelt, ein, wenn auch grofses, Ganzes ist, möchte ich hier die Frage beantworten: Was hat diese physikalische Chemie verwirklicht?

In zwei Weisen läfst sich auf diese Frage eine Antwort geben, allgemein oder speziell. Man könnte einerseits im grofsen ganzen die allgemeinen Schlufsfolgerungen vorführen und in diesem Sinne hätte ich zu sprechen von den Gesetzen der chemischen Verwandlung, der Reaktionsgeschwindigkeit, der elektrochemischen Vorgänge; nur wäre ich nicht im stande, dies zu thun ohne Benutzung von immerhin etwas komplizierten Formeln, welche der Charakter dieser Einleitung verbietet.

Andererseits läfst sich die Eigenart der physikalischen Chemie

[1]) Une science nouvelle. La chimie physique. Revue philomathique de Bordeaux et du Sud-Ouest 1899. — [2]) Berl. Ber. 34, 399.

auch durch Verfolgung eines speziellen Problems, das sie zu lösen im stande war, erkennen. In dieser Weise möchte ich verfahren und Ihre Aufmerksamkeit erbitten für eine von den bekanntesten und weitestreichenden Errungenschaften dieser physikalischen Chemie. Sie bezieht sich auf die Begründung und Anwendung von der Lehre des osmotischen Druckes.

Beim speziellen Problem ansetzend handelt es sich um die Frage nach der Gröfse der Anziehung für Wasser, welche einige uns nahe bekannte Körper, wie z. B. der gebrannte Kalk, zeigen. Wird mit demselben eine Flasche angefüllt und diese unvollständig geschlossen, so wird der Kalk das Wasser der feuchten Luft entziehen, dadurch anschwellen und schliefslich die Flasche, selbst wenn sie dickwandig ist, unwiderstehlich zertrümmern. Eine enorme Kraft wird eben durch diese Wasseranziehung entwickelt, zu grofs, um sich bis jetzt genau messend verfolgen zu lassen.

Aber auf kleiner Skala können wir einem analogen Verhalten, beim Zucker z. B., quantitativ nahe kommen, falls wir uns zunächst beschränken auf dessen verdünnte Lösung, die noch immerhin dies wasseranziehende Vermögen in bedeutendem Grade zeigt. Nehmen wir, wie es durch Pfeffer[1]) gethan wurde, die einprozentige Lösung und füllen wir damit eine Flasche an, mit einer porösen Wand, welche nur Wasser durchläfst, etwa eine geeignet vorbereitete Batteriezelle. Stellen wir diese, nach Verschlufs, in Wasser, so wird letzteres, angezogen von der Zuckerlösung, durch die poröse Wand eindringen, bis bei 7°, falls die Flasche aushält, ein Druck von $^2/_3$ Atmosphären erzeugt ist. Dieser Druck wird der osmotische Druck genannt.

Wir können jetzt verallgemeinernd weiter gehen und sagen, jede lösliche Substanz wird das Lösungsmittel anziehen, was nur ein anderer Ausdruck für den Akt des Lösens ist. Umgekehrt wird sie auch vom Lösungsmittel angezogen und diffundiert hinein, wenn ihr die Möglichkeit gegeben ist. Und da erscheint der auf die Wand ausgeübte osmotische Druck auf einmal in anderem Licht,

---

[1]) Osmotische Untersuchungen, Leipzig 1877.

und zwar als Druck, welcher die ungelösten Moleküle verhindert, sich frei in das umgebende Lösungsmittel hineinzubewegen, etwa wie die Gasmoleküle in den luftleeren Raum, welche dann auch den Gasdruck ausüben, wenn sie daran verhindert werden.

Dieser osmotische Druck, welcher schon vor mehr als hundert Jahren, besonders mit Rücksicht auf dessen Bedeutung für physiologische Vorgänge, studiert wurde, hat einen bestimmten Wert, der anfangs von der Membran abhängig schien, mit der Natur der gelösten Substanz und des Lösungsmittels variiert, selbstverständlich von der Konzentration abhängt, aber auch sehr empfindlich ist für Temperaturwechsel. Das war ungefähr, was man von dem osmotischen Druck wufste, als der Weg, worauf die physikalische Chemie ihre Probleme verfolgt, daran vorüber kam.

Das Resultat war unerwartet einfach, so durchsichtig, dafs man sogar jetzt diesen osmotischen Druck auswendig berechnen kann (für eine verdünnte Lösung eines Nicht-Elektrolyten) bei gegebener Konzentration und Temperatur. Das Ganze ist eben in diesem einen Ausdruck enthalten:

$$P = 0{,}08\ CT$$

worin P der osmotische Druck in Atmosphären, T die absolute, d. h. die um 273 vermehrte Celsiustemperatur, C die Konzentration, resp. die Zahl der Grammmoleküle gelöster Substanz pro Liter. Das oben erwähnte Resultat von Pfeffer für 1 Proz. Zuckerlösung ergiebt sich dann sofort $\left(T = 273 + 7 = 280,\ C = \frac{10}{342}\right)$.

Ich mufs betonen, wie verschieden die Art und Weise ist, in der die physikalische Chemie vorgeht, im Vergleich mit der Stereochemie. Erstere sucht nicht vorwiegend die Lösung ihrer Probleme durch Einblick in die Natur der Materie: die obige Formel enthält in dieser Beziehung nur das relative Molekulargewicht, was, falls Untersuchung in Gasform möglich ist, der Gasdichte entspricht; die physikalische Chemie sucht sich also zu beschränken auf zahlenmäfsige Beziehungen zwischen direkt mefsbaren Gröfsen.

Bei der Einschränkung, welche die physikalische Chemie sich allerdings hierdurch auferlegt, ist es wohl beweisend für ihre ge-

sunde Grundlage und Entwickelungsfähigkeit, dafs sie sich in steigendem Grade wertvoll zeigt bei der Lösung von einigen der scheinbar verwickeltesten Probleme, weil dieselben direkt mit dem Leben verknüpft zu sein scheinen. Blickt man auf die Riesenarbeit, welche der Atomistik gewidmet wurde, so mufs man zugeben, dafs in dieser Hinsicht von derselben unverhältnismäfsig wenig geleistet ist. Das Gegenteil kann behauptet werden von den Wegen, welche die physikalische Chemie geht, und schon vor zehn Jahren benutzte ich eine Gelegenheit wie diese in Utrecht [1]), um hinzuweisen auf die grofse Rolle, welche der osmotische Druck, dessen Gesetze die physikalische Chemie klarlegte, bei manchem Vorgange im lebendigen Organismus spielt.

Ich konnte damals das Resultat von mehreren physiologischen Untersuchungen anführen, welches darin gipfelt, dafs der osmotische Druck ein fundamentaler Faktor ist in den verschiedensten Lebensfunktionen der Pflanzen- und Tierwelt.

Nach de Vries [2]) reguliert derselbe das Wachstum der Pflanze; nach Donders und Hamburger [3]) reguliert derselbe die Funktionen der roten Blutkörperchen, also des Blutes; nach Mascart [4]) beherrscht derselbe einige Funktionen des menschlichen Auges, sowie auch das Leben von Krankheitskeimen, tödtlichen Organismen, wie Typhusbazillen u. s. w.

Seitdem hat sich eine Litteratur über denselben Gegenstand ausgebildet, welche einen gröfseren und inhaltreichen Band füllen könnte [5]) und in der vielleicht die prägnanteste Thatsache die ist, welche gerade hier in Chicago an dieser Universität von Loeb festgestellt wurde. Sie besteht darin, dafs die Befruchtung bei niederen Organismen, wie Seeigeln, zum Teil ersetzt werden kann durch eine bestimmte Zunahme des osmotischen Druckes in der Flüssigkeit, in der sich das unbefruchtete Ei befindet; die Entwickelung fängt

---

[1]) Over de physiologische beteekenis der jongste stroomingen op chemisch-physisch gebied. Natuur- en Geneeskundig Congres, Utrecht 1891. — [2]) Eine Methode zur Analyse der Turgorkraft. Pringsheims Jahrbücher 14. — [3]) Onderzoekingen gedaan in het physiologisch Laboratorium der Utrechtsche Hoogeschool (3) IX, 26. — [4]) Extrait des Archives de Biologie. Liège 1889. — [5]) Eine Zusammenstellung bis 1900 bietet Koeppe, Physikalische Chemie in der Medizin, Wien, 1900.

an und schreitet sogar bis zur Bewegungsfähigkeit fort. Und ich möchte mit dem Worte schliefsen, mit dem der genannte Forscher auch selbst einen diesbezüglichen Vortrag schlofs [1]):

„At no time since the period immediately following the discovery of the law of conservation of energy the outlook for the progress of physiology appeared brighter than at present, this largely being due to the application of physical chemistry to the problems of life [2])."

---

[1]) The physiological problems of to-day. American Society of Naturalists, Ithaca 1897. — [2]) Übersetzt: „Niemals seit der Periode, welche der Entdeckung des Gesetzes von der Erhaltung der Energie unmittelbar nachfolgte, schien die Aussicht auf Fortschritt in der Physiologie glänzender als jetzt, was zum grofsen Teil der Anwendung der physikalischen Chemie auf die Lebensprobleme zu verdanken ist."

Erster Vortrag.

Die physikalische Chemie und die Chemie.

Ich will anfangen mit der Darlegung des Plans, den ich bei diesen Vorträgen ausarbeiten möchte. Ich habe den Stoff in vier Teile zerlegt, deren jeder sich auf die physikalische Chemie bezieht, aber in den resp. Abteilungen von verschiedenen Standpunkten besehen. Zweck dabei ist, die Beziehungen zu und den Einfluſs auf verschiedene Wissenszweige klarzulegen, seien sie rein oder angewandt, welche die physikalische Chemie aufzuweisen vermag.

In erster Linie möchte ich dabei die physikalische Chemie in der Anwendung auf die reine Chemie betrachten. In zweiter Linie in deren Beziehung zur angewandten oder technischen Chemie. Dann möchte ich zwei Vorträge der physikalischen Chemie widmen in deren Beziehung zur Physiologie, da es für die Entwickelung der Physiologie in den letzten Jahren charakteristisch erscheint, daſs sie von den physikalisch-chemischen Methoden Anwendung macht. Schlieſslich möchte ich an einigen Beispielen zeigen, wie die physikalische Chemie versucht, an geologische Probleme heranzutreten. Jedem dieser vier Abschnitte werde ich zwei Vorträge widmen.

Anfangend mit der Beziehung zwischen physikalischer Chemie und Chemie will ich zunächst kurz umschreiben, was wir in diesen Tagen unter physikalischer Chemie verstehen. Nehmen wir den Ausdruck in dessen allgemeinster Bedeutung, so handelt es sich offenbar um die Anwendung von physikalischen Hülfsmitteln, Methoden und Instrumenten auf chemische Probleme. So aufgefaſst kann man behaupten, daſs, seitdem u. a. Lavoisier die Chemie

machte zur Wissenschaft, welche sie ist, derselbe gleichfalls die physikalische Chemie begründete, indem er die Wage, offenbar ein physikalisches Instrument, zur Prüfung und Feststellung der Fundamentalsätze auf chemischem Gebiete anwandte. Als später Bunsen bei seinen allbekannten Untersuchungen mit dem Spektroskop die chemische Zusammensetzung von Sonne und Sternen ermittelte, konnte man ebenso gut sagen, dafs es sich um physikalische Chemie handelte, da auch das Spektroskop zu den physikalischen Apparaten gehört. Und so sind regelmäfsig gröfsere Schritte auf unserem Gebiete an die Einführung physikalischer Beobachtungs- und Mefsmethoden geknüpft. Dennoch spricht man, und mit Recht, von einer neuen Entwickelung dieser physikalischen Chemie seit etwa 15 Jahren [1]), und ich möchte erörtern, weshalb diese letzte Phase in der Entwickelung als von fundamentaler Bedeutung betrachtet werden kann. Was von Bunsen gethan wurde z. B., durch Einführung des Spektroskops, und was nachher von Berthelot und Thomson gethan wurde, durch Einführung des Kalorimeters in das chemische Laboratorium, ist von der allerhöchsten Wichtigkeit gewesen, aber beschränkt sich auf eine besondere Erscheinung, die Lichtausstrahlung und die Wärmeabgabe. Was nun aber die physikalische Chemie in der letzteren Periode thut oder zu thun behauptet, besteht nicht in der Einführung eines neuen Apparates oder einer neuen Beobachtungsmethode. Die jüngste Entwickelung der physikalischen Chemie ist vielmehr charakterisiert durch die Feststellung von umfassenden Prinzipien, welche die ganze Grundlage der Chemie befruchten und woraus sich ein guter Teil der Chemie künftiger Jahre entwickeln kann. Gern möchte ich einen dieser Grundsätze in seiner Anwendung Ihnen hier vorführen, so wie man einen Vorlesungsversuch zeigt. Jedoch dieses handgreifliche Vorgehen schliefst gerade der Charakter der Neuentwickelung aus, da derselbe nicht im wesentlichen neue Apparate und Methoden brachte, sondern Grundsätze, die leider nicht von der einfachsten Art sind.

---

[1]) Nernst, Rede bei Eröffnung des Göttinger Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie 1896.

Sehr gut erinnere ich mich, daſs ich als Student niemals im stande war den richtigen Inhalt des Avogadroschen Satzes zu verstehen, und daſs ich den ersten klaren Einblick in dessen Tragweite erst erhielt, als ich denselben beim Unterricht zu erörtern und anzuwenden hatte. Und nun liegen die Grundsätze, welche ich anzuführen habe, durch deren abstrakten Charakter noch mehr vom gewöhnlichen Gedankenkreis entfernt als dieser Satz von Avogadro. Führte ich also diese Prinzipien hier in ihrer Begründung vor, so würde wahrscheinlich derjenige, für den dieselben neu sind, seine Zeit verlieren, weil die Gelegenheit zur eigenen Anwendung für das richtige Verständnis fehlt. Diejenigen unter Ihnen aber, denen die Grundsätze schon bekannt sind, würden erst recht zu beklagen sein, weil sie gar nichts Neues mitbekommen.

So habe ich es als geeignet betrachtet, auf die Prinzipien selbst nicht so tief einzugehen, sondern dieselben nur als Gegebenes vorzuführen. Was ich aber nachher in Einzelheiten thun möchte, ist, diese Prinzipien zur Beantwortung bestimmter Fragen anwenden und dabei möglichst Neues zu bringen.

Es handelt sich dann wesentlich um zwei Grundsätze, auf denen die Neuentwickelung der physikalischen Chemie beruht: um die Ausdehnung des Avogadroschen Satzes und um die Thermodynamik.

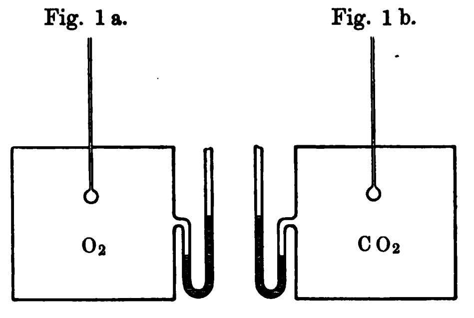
Die betreffende Ausdehnung des Avogadroschen Satzes knüpft sich leicht an den Inhalt des ursprünglichen Satzes in folgender Fassung an:

Nehmen wir ein gegebenes Volum, durch die Fig. 1 a dargestellt, irgend eines Gases, z. B. Sauerstoff (O_2), dann ist bekannt, daſs dieses Gas, wahrscheinlich durch das Anprallen seiner Moleküle an die Wand, einen Druck ausübt, welcher durch das in der Figur angebrachte Manometer zum Ausdruck kommt; dieser Druck hängt mit der Temperatur zusammen und so wollen wir auch diese festlegen, angegeben durch das angebrachte Thermometer, auf beispielsweise 20°. Nun sagt Avogadros Satz aus, daſs, falls Sie in einen gleich groſsen Raum, Fig. 1 b, von einem anderen Gas, z. B. Kohlensäure (CO_2), so viel hineinbringen, daſs bei derselben

Temperatur von 20° ein gleicher Druck ausgeübt wird, dann in beiden Räumen von den betreffenden Gasen gleich viele Moleküle sind, sagen wir tausend in beiden Fällen, wiewohl die absolute Zahl unbekannt ist; nur die Gleichheit in beiden Fällen wird postuliert.

Die Ausdehnung des betreffenden Satzes bezieht sich auf Lösungen. Auch von diesen kann ein mit dem Gasdruck vergleichbarer Druck ausgehen; der Gasdruck hängt nämlich damit zusammen, daſs ein Gas sich im leeren Raume zu verbreiten sucht und also gegen die gasdichte Wand drückt, welche diese Verbreitung zurückhält. So sucht aber auch in einer Lösung die gelöste Substanz in das reine Lösungsmittel hineinzudiffundieren, falls die Lösung damit in Berührung ist, z. B. vorsichtig damit überschichtet wird, oder, falls die Lösung spezifisch leichter als das Lösungsmittel, darüber geschichtet wird. Eine Wand, welche diese Verbreitung zurückhält, also die gelöste Substanz nicht durchläſst, aber die Berührung zwischen Lösungsmittel und Lösung nicht aufhält, also für das Lösungsmittel durchlässig ist, wird also einen Druck empfinden. Derselbe ist offenbar der sogenannte osmotische Druck, wovon schon in unserer Einleitung (S. 4) die Rede war. Die Ausdehnung des Avogadroschen Satzes besteht nun darin, daſs für einen gegebenen Körper der osmotische Druck dessen Gasdruck gleich ist, falls die Temperatur und die Konzentration, also die Menge in der Volumeneinheit dieselben bleiben. Sofort ergiebt sich dann als Konsequenz, daſs zwei Lösungen von verschiedenen Körpern im gleichen Volum gleich viele Moleküle enthalten, falls sie bei derselben Temperatur denselben osmotischen Druck ausüben. Überdies ist bei bekanntem Molekulargewicht dieser Druck, als dem Gasdruck gleich, in einfacher Weise berechenbar.

Fig. 1a. Fig. 1b.



Für unseren Zweck ist es unnötig, diesen Satz an Hand von

Zahlen weiter zu verfolgen. Nur sei hinzugefügt, dafs dieser Satz von Avogadro und dessen Erweiterung — allerdings sehr umfassende Erweiterung, da sie sich auf sämtliche auflösbare Körper und Lösungsmittel bezieht — in der Anwendung dadurch beschränkt ist, dafs es sich um ein sogenanntes Grenzgesetz handelt. Strenge Gültigkeit beanspruchen nämlich sowohl der ursprüngliche wie der erweiterte Satz nur für unendlich grofse Verdünnung, also für einen praktisch nicht zu verwirklichenden Zustand. Jedoch sind bei Verdünnungen, welche derjenigen der atmosphärischen Luft entsprechen, bei Gasen unter diesem Druck also und bei Lösungen von analoger Konzentration (welche etwa Zehntelnormalität entspricht) die Abweichungen für die meisten in Betracht kommenden Anwendungen der betreffenden Sätze unwesentlich.

So weit das erste Prinzip, welches zur Neuentwickelung der physikalischen Chemie beigetragen hat, und öfters als „Theorie der Lösungen“ bezeichnet wird. Das zweite gipfelt in der Anwendung der Thermodynamik auf chemische Fragen, speziell des Gesetzes von der Erhaltung der Arbeit oder Energie und des Satzes von Carnot-Clausius. Was ich nun anfangs von Avogadros Satz betonte, dafs die richtige Fassung des Inhalts den meisten nur nach eigener Anwendung auf bestimmte Probleme, die eine selbst durchgeführte Untersuchung bringt, gelingt, bezieht sich vielleicht in noch höherem Grade auf das Prinzip, das jetzt vorzuführen ist.

Mit der Erhaltung der Energie liegt es allerdings einfach genug. Keine Energie entsteht oder verschwindet, nur Verwandlung in der Form bei gleichbleibender Menge ist möglich und die Formen, mit denen wir bei Behandlung chemischer Probleme zu thun haben, sind wesentlich drei: mechanische Arbeit, Wärme und elektrische Energie. Die ganze Vorkenntnis beschränkt sich also darauf, dafs, falls mechanische Arbeit zu Wärme wird, immer 425 Kilogrammmeter genau eine Kalorie liefern, falls elektrische Energie Wärme wird, ein Grammäquivalent bei einer Spannung von 1 Volt 23 Kalorien produziert.

Mit dem Satz von Carnot-Clausius liegt es anders. Ich habe

denselben auch wiederum erst verstanden, als ich ihn bei eigener Untersuchung anzuwenden hatte und zahlenmäſsig prüfen konnte. Es tritt hinzu, daſs, während Avogadros Satz sich in wenigen Worten wiedergeben läſst, dasselbe in diesem Falle nicht möglich ist, und daſs überdies der Satz von Carnot-Clausius in so vielen verschiedenen Formen zum Ausdruck gebracht wird, daſs man sich darin auch nach einiger Übung nicht so ganz leicht zurecht findet. Da vielleicht unter Ihnen Jünger der Wissenschaft sich befinden, welche auf diesem Gebiete den ersten Schritt zu thun haben bei Anwendung auf chemische Probleme, möchte ich einen Ratschlag geben, welcher sich auf die geeignete Wahl der Form für diesen Satz bezieht. Man kann denselben anwenden unter Durchführung von sogenannten umkehrbaren Kreisprozessen oder unter Einführung von abstrakten physikalischen Begriffen und mathematischen Funktionen, Entropie u. s. w., wie es die meisten Physiker, Gibbs, Planck, Duhem thun. Für den Chemiker bin ich der Überzeugung, daſs die erste Form, die Durchführung von umkehrbaren Kreisprozessen, den Vorzug hat. Die zu hebende Schwierigkeit ist dann nur der Begriff dieser „umkehrbaren Kreisprozesse".

Darüber sei kurz bemerkt, daſs „Kreisprozeſs" eine Reihe von Anderungen bedeutet, die wieder zum ursprünglichen Zustand zurückführen, wie wenn man Eis verdunsten läſst, den Dampf zu Wasser kondensiert und das Wasser wieder gefrieren läſst. Umkehrbar sind diese Änderungen, falls sie unter Umständen stattfinden, unter denen sie in beiden entgegengesetzten Richtungen vor sich gehen können, wie z. B. das Gefrieren des Wassers in einer Umgebung, in der die Temperatur 0° ist und also ebenso gut das Eis schmelzen kann, während oberhalb resp. unterhalb 0° nur das eine oder das andere geschieht. In einem solchen Kreisprozeſs ist nun, und das ist der Inhalt des Carnot-Clausiusschen Satzes, die Summe der mitgeteilten Wärme (Q) dividiert durch die absolute Temperatur (T), bei der sie mitgeteilt wurde, gleich Null, also:

$$\sum \frac{Q}{T} = 0.$$

Eine sehr einfache Anwendung, welche öfters bei chemischen Problemen einen unerwarteten Einblick erlaubt, ist diejenige auf einen bei konstanter Temperatur ausgeführten umkehrbaren Kreisprozefs; die Gleichung wird dann offenbar zu:

$$\Sigma\, Q = 0$$

d. h. die Summe der mitgeteilten Wärmen ist gleich Null, also ist auch keine Wärme in eine andere Arbeitsform, z. B. mechanische Arbeit verwandelt; die Summe der eventuell im Lauf des Prozesses geleisteten Arbeiten (A) ist demnach ebenfalls gleich Null, also:

$$\Sigma A = 0$$

woraus wir z. B. bei Anwendung auf den obigen Kreisprozefs mit Eis, Wasser und Dampf sofort den wichtigen Schlufs ziehen können, dafs bei 0° die Maximaltensionen von Wasser und Eis einander gleich sind. Und bei Betrachtungen von Vorgängen mehr chemischer Natur, wie z. B. der umkehrbaren Verwandlung des rhombischen und monosymmetrischen Schwefels bei 96°, des Cyamelids und der Cyanursäure bei 150° ist gleichfalls die Maximaltension der beiden Schwefelformen und der sogenannte Dissociationsdruck von Cyamelid und Cyanursäure bei deren Umwandlung in die gasförmige Cyansäure gleich. Hiermit ist nunmehr auch der springende Punkt bei der Anwendung von Carnot-Clausius' Satz berührt: die komplexe Natur des betrachteten Vorgangs macht ihr nicht die geringste Schwierigkeit. Die Zusammensetzung der Körper kommt z. B. so wenig in Betracht, dafs atomistische und Molekularauffassung ganz aufser Spiel bleiben und streng genommen im obigen letzterwähnten Fall nur feststehen mufs, dafs Cyanursäure, Cyamelid und Cyansäure dieselbe prozentische Zusammensetzung haben, weil sonst der Kreisprozefs nicht ausführbar ist.

Auf dieses wenige möchte ich mich in Bezug auf die beiden Grundsätze von Avogadro und von Carnot-Clausius beschränken und jetzt vorführen, was durch deren Anwendung erreicht ist. Dabei ist dann in erster Linie hinzuweisen auf diejenigen, welche, ziemlich klein an Zahl und nicht immer unter günstigen Umständen arbeitend, in den letzten 15 Jahren die physikalische Chemie zur Entwickelung gebracht haben. Und dann mufs wohl

in erster Linie Ostwald genannt werden, der durch seine umfassende Lehrthätigkeit, seine erstaunliche litterarische Arbeit und sein Organisationstalent für die Verbreitung der physikalischen Chemie vielleicht mehr gethan hat als viele andere, während Arrhenius durch die Einführung, und besonders Nernst durch die Durchführung der Annahme von der elektrolytischen Dissociation der physikalischen Chemie ein ganz ungeahntes Feld auf dem Gebiete der elektrischen Erscheinungen eröffneten.

Den meisten Erfolg verspricht und den meisten Erfolg erzielte nun die Anwendung der physikalischen Chemie auf denjenigen Teil der Chemie, welcher als anorganisch bezeichnet wird und sich mit sämtlichen Elementen befafst, nur den Kohlenstoff wesentlich ausgenommen, welcher bekanntlich der organischen Chemie überwiesen wird. Dafs im ersten Gebiete neue Prinzipien, schliefslich in der ganzen Chemie anwendbar, leichter durchführbar sind, liegt hauptsächlich am einfacheren Charakter der anorganischen Probleme. Anorganische Elemente, wie Kalium und Chlor, geben meistens nur eine einzige Verbindung, hier Chlorkalium; tritt jedoch Kohlenstoff (C) hinzu, dann ändert sich dies und die Verbindung dieses Elements mit Wasserstoff (H) z. B. bietet eine bis jetzt unabsehbare Zahl von Möglichkeiten: CH_4, C_2H_4, C_2H_2 u. s. w.

Wenn wir überblicken, was jetzt auf anorganischem Gebiete erzielt ist, so handelt es sich besonders um drei Fortschritte. In erster Linie kann man sagen, dafs die physikalische Chemie in der Behandlung von anorganischen Problemen eine ganz neue und umfassende Arbeitsweise eingeführt hat. Zweitens verfügen wir über ein Prinzip, welches voraussagt, in welcher Richtung und wie weit eine chemische Reaktion vor sich gehen wird. Drittens hat die physikalische Chemie einen neuen Einblick erlaubt in die Natur der Lösungen von sogenannten Elektrolyten, d. h. von Basen, Säuren und Salzen.

Ich hoffe Gelegenheit zu haben, jede von diesen drei Errungenschaften durch ein bestimmtes Beispiel zu belegen, und, um in erster Linie die neue Behandlungsweise von anorganischen Problemen zu beleuchten, möchte ich dieselbe beschreiben bei Anwendung auf das Studium des Carnallits, eines technisch wichtigen

Minerals (bekanntlich eine Verbindung, sogenanntes Doppelsalz von Magnesiumchlorid, Kaliumchlorid und Wasser). Fügen wir hinzu, dafs die betreffende Untersuchung mit Meyerhoffer ausgeführt wurde, dafs jedoch besonders Bakhuis-Roozeboom die hier zu beschreibende Behandlungsweise anorganischer Probleme in den Vordergrund gebracht hat. Sehen Sie sich die früheren Handbücher über Carnallit an, dann werden Sie die Formel $MgCl_2 . KCl . 6 H_2O$ finden, die Angabe, dafs die Verbindung farblos und krystallinisch ist und sich in Wasser leicht löst unter Abspaltung von Chlorkalium, die Darstellung und vereinzelte, wenig zusammenhängende andere Angaben. Die neue Behandlungsweise ist dagegen eine erschöpfende. Sie gründet sich wesentlich auf die bessere Kenntnis der Gleichgewichtsverhältnisse bei komplizierten chemischen Erscheinungen, welchen Einflufs darauf die Temperatur, die Mengenverhältnisse, der Druck ausüben. Wir haben z. B. dadurch bei den kompliziertesten chemischen Verwandlungen, sogenannte Umwandlungstemperaturen kennen gelernt, die mit der einfachen physikalischen Schmelztemperatur die gröfste Ähnlichkeit besitzen, so dafs, je nachdem man über oder unter diese Temperatur kommt, eine totale Verwandlung im einen oder anderen Sinne stattfindet, die dann jedoch komplexer chemischer Natur ist. Wir haben die Phasenregel kennen gelernt, an deren Hand sich die verschiedensten Gleichgewichtsverhältnisse einheitlich überlesen lassen. Wir haben schliefslich durch ausgedehnte Anwendung graphischer Methoden den Einblick in das Gesamtverhalten bei chemischer Änderung unter dem Einflufs von Temperatur und Druck erleichtert, öfters erst ermöglicht. Es mag der Carnallit von alledem ein Beispiel sein, wobei ich besonders betonen möchte, wie durch ein Minimum von Beobachtungen ein vollständiger Einblick im Gesamtverhalten erzielt wird. Wir legen uns dann diese Frage vor: Carnallit ist eine Verbindung von Magnesiumchlorid, Kaliumchlorid und Wasser, was entsteht beim Zusammenbringen dieser Körper in wechselnder Menge und bei verschiedener Temperatur, wenn dem Entweichen von Wasser als Dampf vorgebeugt wird, was den gewöhnlichen Experimentalverhältnissen entspricht

Wir wollen dabei ausgehen von einer hübschen Umwandlungserscheinung, welche der Carnallit bei Zusatz von Wasser und beim Abkühlen zeigt. Ist dieser Zusatz nicht zu grofs, dann wird ein Teil des Carnallits gelöst, etwas Chlorkalium wird abgeschieden und ein entsprechender Überschufs von Chlormagnesium geht in Lösung. Beim Abkühlen ändern sich die gelösten Mengen etwas durch geänderte Löslichkeit. Dann tritt aber bei —21° eine dem Gefrieren einer Flüssigkeit vergleichbare Erstarrungserscheinung ein, auch dadurch mit dem Gefrieren vergleichbar, dafs trotz Kühlung ein eingetauchtes Thermometer die Temperatur von —21° dauernd aufweist, und dasselbe beim Erwärmen thut unter merkbarer Verflüssigung der mehr oder weniger festen Masse. Wenn man die Erscheinung näher verfolgt zeigt sich, dafs der Carnallit sich bei dieser Temperatur unter Wasseraufnahme bei Abkühlung spaltet, nach der Gleichung:

$$MgCl_2 . KCl . 6\,H_2O + 6\,H_2O = MgCl_2 . 12\,H_2O + KCl,$$

bei —21° besteht Gleichgewicht zwischen diesen beiden Zuständen wie bei 0° zwischen Wasser und Eis, oberhalb und unterhalb ist nur resp. je eins von beiden stabil, was wir durch folgendes Symbol ausdrücken:

$$MgCl_2 . KCl . 6\,H_2O + 6\,H_2O \underset{-21^0}{\rightleftarrows} MgCl_2 . 12\,H_2O + KCl.$$

Vollständig ist jedoch hiermit die Kenntnis der Erscheinung nicht, denn das in Berührung mit dem Carnallit und den zwei anderen Körpern stehende Wasser hat von den betreffenden Substanzen gelöst, und die Zusammensetzung dieser Lösung in Molekülen ausdrückend, erhält man:

$$H_2O\ 0{,}066\ MgCl_2\ 0{,}005\ KCl,$$

so dafs die genaue Gleichung folgende Form hat:

$$0{,}208\,(MgCl_2 . KCl . 6\,H_2O) + 6\,(H_2O\ 0{,}066\ MgCl_2\ 0{,}005\ KCl)$$
$$= 0{,}604\,MgCl_2 . 12\,H_2O + 0{,}238\,KCl.$$

In diesen Verhältnissen arbeitend, findet also unterhalb —21° ein vollständiges Erstarren statt, oberhalb bleibt nur Chlorkalium und Lösung.

Indem diese Umwandlungserscheinung zum Ausgang gewählt wird, sei jetzt betont, daſs die dort vorhandene Lösung, deren Zusammensetzung eben angeführt wurde, den Ausgang bildet für drei Serien von gesättigten Lösungen, die sich durch Änderung der Mengenverhältnisse ergeben. Nehmen wir in erster Linie etwas mehr Wasser, so bleibt auch beim Abkühlen Lösung bestehen, die jetzt gesättigt ist an $MgCl_2 . 12 H_2O$ und KCl, und bei jeder Temperatur eine bestimmte Zusammensetzung hat. Wir wollen dieselbe erst wiederum dort angeben, wo eine neue Umwandlungserscheinung die Temperatur festlegt, es ist die bei —34° stattfindende Eisbildung, wo alles fest wird und die Lösungserscheinung aufhört bei einer Zusammensetzung:

$$H_2O\ 0{,}043\ MgCl_2\ 0{,}003\ KCl.$$

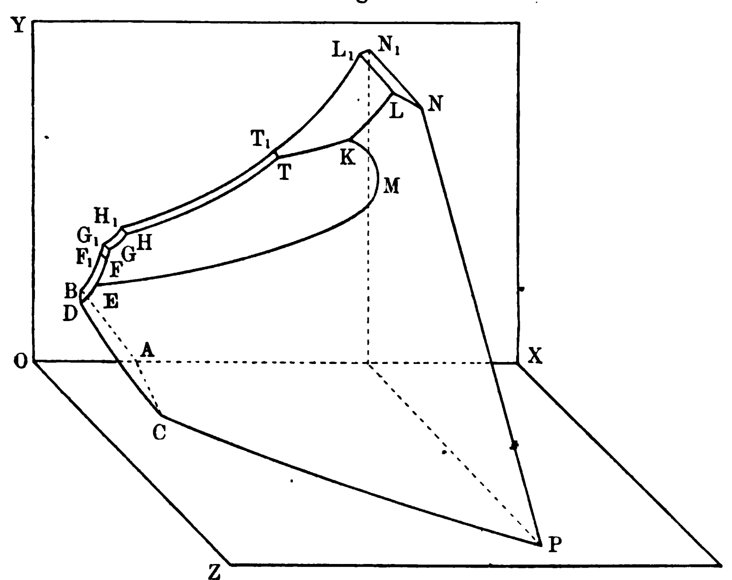
Verfolgen wir dann die Verhältnisse bei höheren Temperaturen, so sind zwei Grenzfälle möglich, je nachdem neben Carnallit Überschuſs von $MgCl_2 . 12 H_2O$ oder KCl vorhanden ist. Im ersten Falle stoſsen wir bei —17° auf den Schmelzpunkt von $MgCl_2$ $12 H_2O$; im zweiten bei 168° auf denjenigen des Carnallits.

Die Zeit erlaubt nicht die weiteren Einzelheiten zu verfolgen, aber schon zeigt sich, daſs die Bildungs- und Existenzbedingungen für Carnallit allmählich abgegrenzt werden, in Temperatur zwischen —21° und 168°, und daſs dazwischen die Lösungen, aus denen Carnallit sich bildet, einen Maximalbetrag an Chlormagnesium oder Chlorkalium haben können, bis zur Sättigung daran; und so entsteht ein Existenzgebiet, das wir auch graphisch wiedergeben wollen.

Drei Achsen sind dann offenbar notwendig, eine für die Temperatur, OX in der Fig. 2, und zwei andere für die resp. Menge $MgCl_2$(OY) und KCl(OZ) in der gesättigen Lösung; die Zusammensetzung dieser Lösung ist eben maſsgebend für die Art des sich daraus bildenden festen Körpers. Unsere Umwandlungstemperatur und die dabei bestehende Zusammensetzung der Lösung ist dann durch *E* gegeben, die drei von dort ausgehenden Löslichkeitskurven, durch *ED* mit dem Gefrierpunkt der Lösung in *D*, durch *FF* mit dem Schmelzpunkt von $MgCl_2 . 12 H_2O$ in *F*, durch *EM* mit dem Schmelzpunkt des Carnallits in *M*. Das ganze

Carnallitfeld ist durch $EFGHTKM$ umgrenzt; innerhalb desselben liegen sämtliche Darstellungsmethoden bei alleiniger An-

Fig. 2.



wendung der Komponenten, die Überschreitung der Grenzen umfaſst sämtliche Möglichkeiten der teilweisen oder gänzlichen Spaltung.

Offenbar ist Figur 2 noch vervollständigt durch Hinzufügung von einfacheren Daten, die hineinpassen:

In die Ebene XOZ gehört ja die Löslichkeitskurve des Chlorkaliums CP, welche die Grenze des Auftretens von Chlorkalium aus reinem Wasser bedeutet. Indem DEM derselben entspricht bei Anwesenheit von möglichst viel Magnesiumchlorid, entwickelt sich ein Kaliumchloridfeld, nach links abgegrenzt durch $PCDEM$. In gleicher Weise fügt sich ein Magnesiumchloridfeld hinzu, verwickelt durch das Auftreten verschiedener Hydrate, nach links abgegrenzt durch BF_1FED. Ein Eisfeld schlieſst nach links das Ganze ab und verbindet drei kryohydratische Punkte, B, C und D mit A, welches den Gefrierpunkt des reinen Wassers darstellt.

Zweiter Vortrag.

Die physikalische Chemie und die Chemie.

(Fortsetzung.)

Was die physikalische Chemie für die Chemie in zweiter Linie gethan hat, ist, dafs sie den Grundsatz feststellte, welcher erlaubt aus anderen Daten abzuleiten, ob eine gegebene chemische Reaktion stattfinden kann oder nicht, und wenn dieselbe nur bis zu einer gewissen Grenze vor sich geht, was öfters stattfindet, dann ist berechenbar, wie weit sie fortschreitet.

Es wird Ihnen bekannt sein, dafs ein derartiger Grundsatz ausgesprochen wurde von Thomsen und von Berthelot und von dem letzteren den Namen des „Principe du travail maximum" erhielt. Der Grundsatz war ein sehr einfacher, da derselbe nur aussagte, dafs die Wärme, welche eine Reaktion zu entwickeln vermag, gleichzeitig angiebt, in welcher Richtung sie vor sich gehen wird: Wenn eine Möglichkeit von Wärmeentwickelung durch die Reaktion vorliegt, wird sie stattfinden können. Nehmen Sie z. B. Wasserstoff und Sauerstoff; 2 g des ersteren können mit 16 g des zweiten 69 Kalorien entwickeln, bei Bildung von Wasser. Das erwähnte Prinzip sieht in dieser möglichen Wärmeentwickelung die Ursache der Wasserbildung, welche bekanntlich bei Entzündung obiger Gasmischung erfolgt. Umgekehrt, nehmen Sie Stickstoff und Chlor; bei deren Vereinigung würde keine Wärme entwickelt, sondern absorbiert werden, so vereinigen sie sich auch nicht, dagegen zerfällt die auf indirektem Wege erhaltene Verbindung durch Stofs in die Elemente. Lange Zeit hat diese Auffassung das Gebiet der Thermochemie beherrscht und zahllose Thatsachen stehen mit ihr im Einklang.

Dennoch ist es nicht schwer, Beispiele anzuführen, bei denen eine chemische Reaktion unter Wärmeabsorption erfolgt: Die Kältemischungen, z. B. von Salzsäure und Glaubersalz, welche auf Stattfinden einer chemischen Reaktion beruhen, im gegebenen Fall:

$$SO_4Na_2 . 10H_2O + 2HCl = 2NaCl + 10H_2O$$

zeugen von Thatsachen, welche dem „Principe du travail maximum“ widersprechen. Und die grofse Zahl von Reaktionen, welche nur bis zu einer gewissen Grenze gehen, wie die Zersetzung des kohlensauren Kalks, die nur fortschreitet bis zu einem bestimmten Druck der Kohlensäure, diese Teilreaktionen sind ebenso viele Widerlegungen des aufgestellten Prinzips.

Nichtsdestoweniger war der Ausdruck „travail maximum“ glücklich gewählt, denn der richtige Ausdruck für die Reaktionsvoraussagung verknüpft die Möglichkeit eines Vorgangs mit der Möglichkeit einer begleitenden Arbeitsleistung. Die neuere Auffassung ist nicht weniger einfach als die frühere und hat etwas Selbstverständliches: solange ein Naturvorgang Arbeit leisten, d. h. einen Widerstand besiegen kann, wird sie auch so, d. h. ohne Widerstand, vor sich gehen können; desgleichen eine chemische Reaktion. Nun mufs aber betont werden, dafs Arbeitleisten und Wärmeentwickeln bei chemischen Reaktionen nicht gleichbedeutend sind. Sie gehen öfters Hand in Hand, wie bei den Explosivstoffen, Schiefspulver, Dynamit, die bekanntlich grofse Mengen chemischer Arbeit leisten und ebenfalls grofse Wärmeentwickelung bei der Explosion veranlassen. Nehmen wir aber eine Verbindung, wie Phosphoniumchlorid (PH_4Cl), einen festen Körper, der sich aber schon bei gewöhnlicher Temperatur in die Gase Phosphorwasserstoff (PH_3) und Chlorwasserstoff (ClH) zu zerlegen sucht unter bedeutender Wärmeabsorption, bei dieser Zerlegung aber einen Druck von einigen 20 Atmosphären ausüben kann. Da haben wir einen Fall, wo Arbeitsleistung nicht mit Wärmeentwickelung zusammengeht, und wo offenbar die Fähigkeit zur Arbeitsleistung die Reaktionsrichtung beherrscht.

Die grofse Schwierigkeit bei Anwendung dieses neuen Prinzips zur Reaktionsvoraussagung ist jedoch die Vorausbestimmung aus anderen Daten der etwaigen Fähigkeit zur Arbeitsleistung und

deren Betrag bei einer gegebenen Reaktion. Sie wissen, dafs Berthelot nahezu die Hälfte seines Lebens der systematischen Bestimmung der Reaktionswärmen widmete: sich verlassend auf sein Prinzip wollte er den Chemikern die Daten schenken, welche zur Vorausberechnung der Reaktionsrichtung von diesem Standpunkte aus geeignet erschienen. Seitdem sich eine Änderung der Grundlage als notwendig gezeigt hat, ist es eine schöne Lebensaufgabe geworden, dasjenige, was Berthelot mit dem Kalorimeter that, zu widerholen mit der Absicht, die Arbeitsleistung festzustellen. Diese Aufgabe ist jedoch ungleich schwieriger, weil die Arbeitsleistung in viel höherem Mafse von den Umständen, Temperatur und Konzentration bei gelösten Substanzen abhängt als die Wärmeentwickelung, entsprechend dem grofsen Einflufs dieser Faktoren auf den chemischen Vorgang.

Fangen wir mit einem sehr einfachen Beispiel an, und betrachten wir die früher erwähnte Bildung von Carnallit bei —21° nach der vereinfachten Gleichung:

$$MgCl_2 . 12 H_2O + KCl = MgCl_2 . KCl . 6 H_2O + 6 H_2O,$$

so ist offenbar bei —21° die mögliche Arbeitsleistung (E), deren die Carnallitbildung fähig ist, gleich Null, sagen wir:

$$E = 0.$$

Oberhalb —21° geht die Reaktion aber vor sich, kann also auch einen Widerstand besiegen, und weil die Reaktion von Volumvermehrung begleitet ist, kann dieser Widerstand ein Druck sein. Das Arbeitsmaximum wird dabei offenbar geliefert, falls dieser Widerstand so grofs ist, dafs die Carnallitbildung noch eben stattfinden kann, bei Steigerung des Druckes jedoch wieder zurückgehen würde; unter diesen Umständen ist aber die Verwandlung umkehrbar und so kann hier der Satz vom umkehrbaren Kreisprozefs angewendet werden, dessen Anwendung zu folgendem Ausdruck führt:

$$dE = - W \frac{dT}{T} \text{ oder für endliche Werte } E = - W \frac{\Delta t}{T},$$

d. h., dafs bei einer Temperatur von dT resp. Δt Grad oberhalb der Umwandlungstemperatur (in absoluter Skala, im ge-

gegebenen Fall also $T = 252^0$) eine Arbeit dE resp. E geleistet werden kann. Dabei ist W die Bildungswärme von Carnallit, nach der Gleichung auf S. 22, und dann sind dE und W in derselben Einheit, z. B. in Kalorien, ausgedrückt.

Im obigen Ausdruck ist sofort das thatsächlich Wesentliche ersichtlich. Bei der Umwandlungstemperatur ($\varDelta t = 0$) wird E gleich Null; ober- und unterhalb wechselt E im Vorzeichen und hier kommt also die Empfindlichkeit der Arbeitsleistung für Änderung der Temperatur zur Geltung, welche der Empfindlichkeit der Reaktionsrichtung dafür entspricht.

Sofort tritt nun aber auch Berthelots Satz in neues Licht. Ist nämlich $\varDelta t = - T$, d. h. handelt es sich um die absolute Nulltemperatur, so wird:

$$E = W,$$

d. h. dann mifst die Wärmeentwickelung auch die Reaktionsarbeit. Dafs also Berthelots Satz bei den gewöhnlichen Verhältnissen so oft stimmt, liegt wesentlich daran, dafs unsere gewöhnliche Versuchstemperatur eine verhältnismäfsig tiefe ist, vom absoluten Nullpunkt nur 273^0 entfernt. Bei etwa 1000^0 z. B. geht alles wesentlich anders, und meistens dem Berthelotschen Prinzip entgegengesetzt, es bildet sich das Acetylen, welches unter Wärmeabsorption entsteht; es spaltet sich das Wasser, dessen Bildung von Wärmeentwickelung begleitet ist.

Wir wollen noch eine zweite Grundlage zur Messung der Reaktionsarbeit, die bedeutend fruchtbarer ist, anweisen. Wir haben die Beziehung dieser Arbeit zur möglichen mechanischen Arbeitsleistung hervorgehoben, dann diejenige zur Wärmeentwickelung; es bleibt noch die Beziehung zur Elektricitätsentwickelung übrig. Geht eine Reaktion so vor sich, dafs dieselbe Elektricität entwickelt, wie die Verdrängung von Zink durch Kupfer nach der Gleichung:

$$Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu$$

im Daniellschen Element, so ist sie ebenso gut durch eine Gegenwirkung zu besiegen und zum Rückgang zu zwingen wie eine unter Volumvermehrung vor sich gehende Reaktion durch Druck.

Hier ist aber eine Gegenkraft elektrischer Art notwendig, und wenn ein Gegenstrom auf das Daniell-Element einwirkt, zeigt sich sofort die verminderte Umwandlung in demselben; dieselbe wird ganz und gar zum Stehen gebracht, falls die elektromotorische Kraft des Gegenstroms demjenigen des Elements gleich ist, und ist ersterer gröfser, so kehrt die Reaktionsrichtung sogar um. Diese elektromotorische Kraft entspricht also bei Elektricitätsentwickelung durch die Reaktion dem Druck bei Volumvermehrung durch dieselbe. Beim Ausarbeiten dieser Betrachtungsweise bekommt man in der von einer Reaktion entwickelten elektromotorischen Kraft ein Mafs für die Arbeitsleistung.

Hier liegt nun ein sehr reiches Feld für Bearbeitung des Problems der Reaktionsvoraussagung vor und jetzt fallen auch Reaktionen in den Bereich der Voraussagung, welche weniger einfach sind als die oben durch eine Umwandlungstemperatur charakterisierte Carnallitbildung, wo eine einzige Temperaturangabe das ganze Verhalten beherrscht. Jetzt liegen auch die feineren allmählichen Verschiebungen eines Zustandes von chemischem Gleichgewicht unter Einflufs von Temperatur und Konzentration im Bereich, und dies hat sich neulich in glänzender Weise bestätigt [1]).

Die Reaktion, um die es sich handelt, ist die Einwirkung von Thalliumchlorid auf Kaliumrhodanür in Lösung, welche unter sogenannter doppelter Zersetzung nach der Gleichung:

$$\mathrm{TlCl} + \mathrm{KSC}N = \mathrm{TlSC}N + \mathrm{KCl}$$

erfolgt. Diese Reaktion gehört aber zur Klasse derjenigen, welche zum Stehen kommen, bevor sie sich vollständig vollzogen haben und zu einem sogenannten chemischen Gleichgewicht führen, bekanntlich durch das folgende Symbol ausgedrückt:

$$\mathrm{TlCl} + \mathrm{KSC}N \rightleftarrows \mathrm{TlSC}N + \mathrm{KCl},$$

ein Gleichgewicht, welches nicht nur bei einer bestimmten Temperatur besteht, wie bei den Umwandlungspunkten, sondern sich mit der Temperatur allmählich im einen oder anderen Sinne verschiebt, unter Änderung der Konzentration vom gelösten Chlor- und Rhodankalium.

[1]) Bredig und Knüpffer, Zeitschr. f. physik. Chem. **26**, 260.

Die obige Umwandlung wurde nun zum Ausbau eines galvanischen Elements benutzt, dessen elektromotorische Kraft bei gegebener Temperatur bestimmt, und festgestellt, wie dieselbe sich mit der Temperatur und der Konzentration ändert. Aus dieser Untersuchung gingen die Bedingungen hervor, unter denen die elektromotorische Kraft gleich Null wird, was bei der geringen Löslichkeit der Thalliumsalze wesentlich nur von den Konzentrationen des Chlor- und Rhodankaliums abhängt. In vollster Übereinstimmung damit zeigte sich in einer parallel durchgeführten Verfolgung der Verhältnisse beim chemischen Gleichgewicht, dafs dieselben genau dem Nullwerden der elektromotorischen Kraft entsprechen, was die schärfste Prüfung des hervorgehobenen Prinzips bedeutet.

Wir kommen nunmehr zur dritten Errungenschaft der physikalischen Chemie auf chemischem Gebiete. Es handelt sich um die Natur der Lösungen von Säuren, Basen und Salzen, Elektrolyten genannt, weil dieselben die galvanische Elektricität leiten unter Zersetzung der gelösten Substanz in zwei sogenannte Ionen: bei Säuren einerseits der Wasserstoff, bei Basen und Salzen das Metall; während der Rest, das andere Ion, an dem entgegengesetzten (positiven) Pol auftritt und bei Sauerstoffsalzen meistens unter Sauerstoffentwickelung zerfällt, also:

$$HCl = H + Cl$$
$$CuSO_4 = Cu + SO_4 \text{ und } SO_4 = SO_3 + O.$$

Die Anwendung des auf Lösungen ausgedehnten Avogadroschen Satzes hatte bei diesen Elektrolyten, speciell bei weitgehender Verdünnung, zu ganz eigentümlichen Folgen geführt und zwar, dafs die Zahl der gelösten Moleküle gröfser ist, als der möglich kleinsten chemischen Formel, resp. $CuSO_4$ und HCl im obigen Fall entspricht. Eine gröfsere Molekülzahl zwingt aber fast mit Notwendigkeit zur Annahme einer tieferen Spaltung. Bei Salzen liefs sich dieselbe a priori dahin deuten, dafs in deren wässeriger Lösung Säure und Base nebeneinander vorliegen. Aber abgesehen davon, dafs dann auch beim Zusammengiefsen dieser beiden, in entsprechender

Verdünnung, kein Wärmephänomen, das sich thatsächlich zeigt, die Salzbildung (die ja nicht zustande käme) verraten würde, ist diese Erklärung offenbar auf die Lösung einer Säure oder Base nicht anwendbar.

Ein glücklicher Ausweg aus dieser Notlage eröffnete die Annahme der sogenannten „elektrolytischen Dissociation“ seitens Arrhenius. Dieselbe besteht bekanntlich darin, dafs die Ionen, welche bei elektrolytischer Zerlegung aus der Lösung hervortreten, schon als solche darin vorhanden sind, sich jedoch als solche nicht verraten, infolge der ihnen anhaftenden elektrischen Ladung, welche denselben bei Elektrolyse entnommen wird. In verdünnter Salzsäurelösung denkt man sich also statt H Cl, nebeneinander ($\overset{+}{H}$) und ($\overset{-}{Cl}$), d. i. negativ geladenen Wasserstoff und positiv geladenes Chlor. Dafs diese Ladungen ein so grundverschiedenes Verhalten verursachen, dafs weder die bekannten Eigenschaften des Wasserstoffs noch diejenigen des Chlors sich in der Salzsäurelösung zeigen, scheint auf den ersten Blick ein schwerwiegendes Bedenken, kann aber bei näherer Betrachtung als eine noch nicht völlig aufgeklärte Möglichkeit hingestellt werden. In grofser Anzahl stehen jedoch daneben die Thatsachen, welche erst durch die Annahme der elektrolytischen Dissociation erklärt, vorausgesagt und zum Teil rechnerisch verfolgt werden können. Fügen wir hinzu, dafs Raoult, der sich dem Studium verdünnter Lösungen während mehr als 20 Jahren gewidmet hat, nach anfänglicher Ablehnung sich der Auffassung von Arrhenius völlig angeschlossen hat.

Handelt es sich um Thatsachen qualitativer Natur, so hat man nur zu greifen. Zeigt sich z. B. das Chlor in Elektrolyten, die dessen Ion enthalten sollen, also in den Lösungen von Salzsäure und dessen Salzen, grundverschieden von demjenigen in anderweitigen Verbindungen, wie Chloroform und Chloral: erstere geben mit Silbernitrat unmittelbar Chlorsilber, letztere nicht. Die gleiche Farbe der verschiedenen Salze von Rosanilin, mag es sich nun um Nitrat, oder Chlorhydrat, oder sonstiges handeln, findet ihre sofortige Erklärung im Vorhandensein desselben gefärbten Ions. Die geringste Änderung dieses Ions dagegen,

durch Einführung von Methyl, Phenyl u. s. w., bringt die geschätzten und tiefgehenden Farbenänderungen hervor. Die gleiche optische Drehung der Weinsäure in deren verschiedenen Salzlösungen läfst sich wiederum darauf zurückführen, dafs sie dasselbe optisch drehende Ion enthalten, während Anderung dieses Ions, durch Einführung z. B. von Acetyl, den Drehwert sofort bedeutend ändert.

Die rechnerisch erhältlichen Resultate sind nicht weniger überzeugend, leider immer dadurch eingeschränkt, dafs die Grundlage für diese Rechnung, das erweiterte Avogadrosche Gesetz, nur für den Zustand äufserster Verdünnung strenge Gültigkeit beansprucht. Zum Verfolgen in Einzelheiten fehlt indessen leider die Gelegenheit; ich erwähne nur die Berechnung der Diffusionsgeschwindigkeit durch Nernst, die Berechnung der Änderung der Leitfähigkeit von destilliertem Wasser mit der Temperatur durch Kohlrausch, die Berechnung des Einflusses von der Konzentration auf das Verhalten der organischen Säuren und Basen durch Ostwald. Eine übersichtliche Zusammenstellung der diesbezüglichen Errungenschaften gab Arrhenius beim internationalen Physiker-Kongrefs anläfslich der Pariser Ausstellung von 1900.

Fügen wir schliefslich hinzu, dafs die Flüssigkeit, in der sich die Lebensfunktionen im Pflanzen- und Tierkörper abspielen, durchweg ein verdünnter Elektrolyt ist, so leuchtet ein, weshalb Physiologie und Medizin sich der neuen Auffassung bemächtigt haben, wie es vorläufig scheint, mit bestem Erfolg.

Dritter Vortrag [1]).

Physikalische Chemie und Industrie.

Ich möchte diesen und den nächsten Vortrag benutzen, um die Anwendung der physikalischen Chemie auf technische Probleme zu erörtern. Allgemein genommen kann man sagen, dafs, indem die physikalische Chemie es ermöglichte, einige rein chemische Probleme in einer neuen Weise mit Erfolg zu bearbeiten, diese Einwirkung der physikalischen Chemie fast mit Notwendigkeit demjenigen Teil der Industrie, welcher sich auf die Chemie gründet, zu gute kommen mufs. Vielleicht liegen aber in dieser Beziehung die Verhältnisse in Amerika anders als in Deutschland. Selbstverständlich bin ich mit den ersteren ungenügend vertraut, dennoch vernahm ich bei meinem hiesigen Aufenthalt von berufener Seite, dafs in industriellen Kreisen die Meinung vorherrscht, dafs das, was im kleinen beim Laboratoriumsversuch durchführbar ist, durchaus nicht in grofsem Mafsstabe sich industriell verwirklichen läfst. Nun besteht selbstverständlich ein Unterschied zwischen Laboratoriumsversuch und technischer Untersuchung. Beim Laboratoriumsversuch ist es gleichgültig, ob die Sache sich rentiert oder nicht, und das ist gerade die Hauptfrage in der Industrie. Aber sonst kann man behaupten, dafs, was im Probierglase geht, auch mit Centnern gemacht werden

[1]) Beim Abhalten dieses Vortrags hatte noch die zusammenfassende Darstellung des Kontaktverfahrens in der Schwefelsäureindustrie durch Knietsch nicht stattgefunden. Ich verweise also auf diese sehr interessante Mitteilung, Berl. Ber. 34, 4069; siehe auch Sackur, Zeitschrift für Elektrochemie 8, 77.

kann, nur müssen die Bedingungen, Temperatur u. s. w. genau innegehalten werden. Nun verfügt aber die Industrie über so viel bessere Hülfsmittel als die meisten Laboratorien, dafs das Innehalten der Laboratoriumsbedingungen im grofsen nur eine Sorgfältigkeitsfrage ist. Vielleicht jedoch hat mein Gewährsmann die diesbezügliche Meinung in Amerika nicht richtig wiedergegeben.

In Deutschland besteht aber ein sehr gedeihliches Zusammenwirken zwischen Laboratoriumsarbeit und Technik. Beide gehen möglichst Hand in Hand, und so war es von Ostwald ganz richtig erkannt, dafs, als die physikalische Chemie einige wesentliche Fortschritte zu verzeichnen hatte und feststand, dafs die Chemie durch deren Mitwirkung gefördert wird, er sofort versuchte, dies auch der Technik zu gute kommen zu lassen, indem er vor etwa acht Jahren die Deutsche Elektrochemische Gesellschaft gründete, deren Vorsitzender zu sein ich gerade jetzt die Ehre habe. Ich kann hinzufügen, dafs in diesen acht Jahren die betreffende Gesellschaft, deren Hauptziel war, die Männer von der reinen Wissenschaft mit den Vertretern der Technik zusammenzubringen, augenblicklich über 600 Mitglieder zählt, unter denen die hervorragendsten Industrieen Deutschlands und vom Ausland auf dem betreffenden Gebiete vertreten sind. Die Gesellschaft verfügt übrigens über ein eigenes Organ, die Zeitschrift für Elektrochemie, und in der letzten Hauptversammlung in Freiburg i. B. wurde schon verschiedentlich hervorgehoben, dafs eine Ausdehnung der Gesellschaft wünschenswert sei, in dem Sinne, dafs, während bis dahin sich die Zusammenwirkung zwischen Technik und Wissenschaft wesentlich auf das Gebiet der Elektrochemie beschränkte, nunmehr die physikalische Chemie allgemeiner zu berücksichtigen sei, in denjenigen Teilen, welche schon Anschlufs an der Anwendung gewähren, oder dazu geeignet erscheinen. Dafs diese Anregung nicht nur von der einen, rein wissenschaftlichen Seite ausgeht, erhellt z. B. aus der Thatsache, dafs vor einem Jahre Prof. Goldschmidt, damals Vertreter der physikalischen Chemie in Heidelberg, von der Direktion der Badischen Anilin- und Sodafabrik aufgefordert wurde, einen Cyklus von Vorträgen

über den betreffenden Wissenschaftszweig für die Fabrikschemiker abzuhalten, und dabei einen sehr wesentlichen Erfolg verzeichnen konnte. Daſs dabei nicht an sofortige praktische Ergebnisse, sondern mehr an eine Eröffnung neuer Gesichtspunkte beim Bearbeiten praktischer Probleme zu denken ist (welche jedoch unumgänglich einmal zum direkten Erfolg führen werden) liegt auf der Hand bei der allseitigen, auch rein empirischen Bearbeitung der groſsindustriellen Fragen. Wenn ich mich über diejenigen Betriebe ausspreche, denen vielleicht noch in erster Linie die physikalisch-chemische Bearbeitung zu gute kommen kann, so sind es wiederum zunächst die anorganischen Zweige, weil da, wie früher erwähnt, die physikalische Chemie am leichtesten eingreift. Zu erwähnen ist dann die Staſsfurter Salzindustrie, in der es sich um die Verarbeitung der Salze handelt, welche wohl als Produkte des Eintrocknens von Meereswasser zu betrachten sind, Chloride und Sulfate von Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium. Das neu aufgenommene Studium dieser Salze und ihrer Löslichkeitsverhältnisse vom chemisch-physikalischen Standpunkt könnte auch der technischen Verarbeitung zu gute kommen. In zweiter Linie käme dann das Gebiet der Metallurgie, besonders die Legierungen und der Stahl, deren Bearbeitung im entsprechenden Sinne Aussicht eröffnet, so daſs hier sogar von berufener Seite von einer neuen Epoche in der Siderologie (Kenntnis des Stahls) gesprochen wurde. Die elektrochemischen Betriebe, wie sie sich am Niagara entwickeln, besonders auch die Anwendung von sogenannten Katalysatoren, d. h. Reaktionsbeschleunigern, wie das Platin bei der neuen Darstellungsweise von Schwefelsäure, eignen sich ebenfalls [1]) zur fruchtbringenden Anwendung der physikalischen Chemie. Einige Beispiele mögen dies zeigen.

Fangen wir mit der Salzindustrie an und verweilen wir dort wiederum beim Carnallit, bekanntlich einem der technisch wichtigsten Kalimineralien von der Zusammensetzung $KCl\ MgCl_2 . 6\ H_2O$.

---

[1]) Gerade beim Abfassen der Korrektur erhalte ich die Nachricht der Begründung einer Amerikanischen Elektrochemischen Gesellschaft, die nach dem Programm der Vorträge denselben Zweck verfolgt.

Die Verarbeitung dieses Doppelsalzes kommt darauf hinaus, daſs bei Behandlung mit Wasser vorwiegend Magnesiumchlorid in Lösung geht unter Ausscheidung von Chlorkalium, bis Sättigung an Carnallit eintritt bei einer Zusammensetzung, welche bei 25° durch $1000\,H_2O\ 11\,KCl\ 73\,MgCl_2$ ausgedrückt wird. Der Einwirkung von Wasser beim Lösen entspricht also der Ausdruck:

$$73\,KCl.MgCl_2.6\,H_2O + 562\,H_2O$$
$$= 1000\,H_2O\ 11\,KCl\ 73\,MgCl_2 + 62\,KCl;$$

wird die betreffende Lösung eingeengt, so krystallisiert Carnallit aus, bis schlieſslich Chlormagnesium mit zur Ausscheidung gelangt, bei einer Zusammensetzung $1000\,H_2O\ 2\,KCl\ 105\,MgCl_2$ für 25°. Die Einengung wird also wiedergegeben durch den Ausdruck:

$$1000\,H_2O\ 11\,KCl\ 73\,MgCl_2 = 339\,H_2O + 9{,}8\,KCl.MgCl_2.6\,H_2O$$
$$+ 0{,}6\,(1000\,H_2O\ 2\,KCl\ 105\,MgCl_2).$$

Die so erhaltene Flüssigkeit ist dann die wesentlich Chlormagnesium enthaltende Endlauge, während der auskrystallisierte Carnallit von neuem mit Wasser behandelt werden kann. Die Fortschaffung dieser Endlauge ohne schädigende Verunreinigung des Fluſswassers scheint eine nicht unwesentliche Schwierigkeit zu bieten.

Das neuaufgenommene Studium des Carnallits vom physikalisch-chemischen Standpunkte, über das ich schon früher hier berichtete, bietet nun den Vorteil, daſs sämtliche Spaltungsweisen des Carnallits sich überblicken lassen. Die oben erwähnte geht als besonderer Fall aus diesem Gesamtbild hervor. Zwei andere Verfahren fügen sich jedoch als neue Möglichkeiten hinzu und deren technische Verwendung ist von vornherein nicht ausgeschlossen. Beide gründen sich auf die Umwandlungen des Carnallits, unterhalb —21° unter Wasseraufnahme und Bildung von Chlorkalium und Magnesiumchlorid mit 12 Molekülen Wasser. Wenn man unter diesen Umständen arbeitet, so würde die obige Zwischenbildung von 14 Proz. des ursprünglichen Carnallits fortfallen, und nach Sättigung an Carnallit unter Ausscheidung von Chlorkalium eine Lösung entstehen von der Zusammensetzung $1000\,H_2O\ 10\,KCl$

66 Mg Cl_2, woraus sich beim nunmehrigen Einengen oder Abkühlen Magnesiumchlorid mit 12 Molekülen Wasser und Chlorkalium ausscheiden würde. Eine zweite Möglichkeit zur Abtrennung des Chlorkaliums ist gegeben durch die bei 168° erfolgende Spaltung von Carnallit, wobei drei Viertel des Chlorkaliums sich ausscheiden und ein Viertel mit sämtlichem Magnesiumchlorid und Wasser sich flüssig abtrennt. Die Operation mufs allerdings im geschlossenen Gefäfse vorgenommen werden, da der Druck des Krystallwasserdampfes in Carnallit bei 168° schon Atmosphärendruck übersteigt. Wird durch irgend eine Prefsvorrichtung die entstandene Lösung abgetrennt und bis 115° abgekühlt, so scheidet sich nunmehr das in der Schmelze vorhandene Chlorkalium als Carnallit aus und die abzupressende Flüssigkeit ist nahezu reines (kalifreies) Magnesiumchloridhydrat in geschmolzenem Zustande.

Von technischer Seite hat das letztere Verfahren etwas für sich, da ohne Mutterlaugenbildung ein Zerfall des Carnallits stattfindet, wobei drei Viertel des Chlorkaliums als solchen und eine entsprechende Menge festes Magnesiumchlorid nach dem Erstarren gewonnen werden, während ein Viertel des Carnallits wieder ungeändert zur Ausscheidung kommt und von neuem verarbeitet werden kann. Was also im gewöhnlichen Verfahren durch ein Lösungsmittel und die Löslichkeitsverhältnisse erreicht wird, erzielt man hier durch Temperaturänderung und begleitende Umwandlungs- resp. Schmelzungs- und Erstarrungserscheinungen. Inwieweit jedoch ein in jeder Hinsicht ergiebiges Verfahren vorliegt, mufs die Zukunft zeigen, und in dieser Beziehung steht bis jetzt nur so viel fest, dafs das Laboratoriumsverfahren, welches sich mit einigen Grammen durchführen liefs, sich auch technisch bei Anwendung von mehreren Kilogrammen bewährte. Die Ausführbarkeit in gröfserem Mafsstabe steht also, wie zu erwarten, fest; die Kostenfrage dagegen steht noch offen.

In zweiter Linie möchte ich ausführen, wie auf dem Gebiete der Metallindustrie die physikalische Chemie ihren Weg geht. Das Wesentlichste, was hier zu verzeichnen ist, bezieht sich auf die Stahlfabrikation, und die Specialisten auf diesem Gebiete, die Siderologen, erkennen von verschiedener Seite an, dafs die physi-

kalische Chemie in die verwickelten Verhältnisse, welche bei der Stahlbearbeitung vorliegen, und welche in erster Linie auf die gegenseitige Wirkung von Eisen und Kohlenstoff zurückzuführen sind, einen befriedigenden Einblick erlaubt hat. Nun ist aber die gegenseitige Einwirkung von Eisen und Kohlenstoff verwickelt, da sowohl Verwandlungen im Eisen, wie in den Kohlenstoffeisenkomplexen zu berücksichtigen sind, und so empfiehlt es sich, zunächst die Verwandlungen bei einem einzigen Metall zu verfolgen; das Zinn sei dazu als das in dieser Hinsicht am besten untersuchte Metall gewählt.

Das eigentümliche Verhalten des Zinns, für das ich Ihre Aufmerksamkeit erbitte, wurde vor längerer Zeit entdeckt, und die eingehenden geschichtlichen Nachforschungen haben sogar ergeben, dafs schon Aristoteles mit der Thatsache bekannt war, welche erst jetzt genau verfolgt werden konnte. Ganz gewöhnliches Zinn ist nämlich im stande, sich tiefgehend, bis zur Unkenntlichkeit, zu verändern. Das Produkt dieser Umwandlung läfst sich hier aus Gründen, die sich aus dem Nachfolgenden ergeben werden, nicht vorzeigen und ich mufs mich mit einer Photographie eines in Umwandlung begriffenen Zinnstücks begnügen [1]). Der Eindruck, welchen dieses Zinnmuster machte, war, dafs es von irgend einer Krankheit befallen sei, und thatsächlich hat auch die Erscheinung mit Krankheit den ansteckenden Charakter gemein, und wo, wie es bisweilen in Kirchen an Orgelpfeifen vorkommt, diese Änderung sich zeigt, thut man wohl, die in Verwandlung begriffenen Gegenstände zu entfernen. Der unter Zerfall zu einem grauen Pulver vor sich gehende Angriff schreitet nämlich allmählich bis zur gänzlichen Zerstörung des Zinngegenstandes weiter, besonders wenn es sich um dünnwandige Teile wie bei Orgelpfeifen handelt. Sofort sei hinzugefügt, dafs es sich hier nicht um eine Wirkung der Atmosphäre, etwa deren Feuchtigkeit handelt, wie es auf den ersten Blick den Anschein hat. Im Gegenteil, das Zinn verwandelt sich an und für sich, und das graue Produkt braucht nur erwärmt zu werden, um ohne Gewichtsänderung den ursprünglichen metallischen Zustand zurückzuerhalten und es ist eben wegen dieses

[1]) Siehe J. H. van't Hoff, Zinn, Gips und Stahl. Oldenburg 1901, S. 6.

Einflusses, dafs ich bei den hiesigen Temperaturverhältnissen das sogenannte „graue Zinn“ nicht vorzeigen kann. Es ist nun besonders den Untersuchungen von Cohen und Schaum zu danken, dafs die Bedingungen, welche diese eigentümliche Verwandlung beherrschen, vollkommen aufgeklärt sind, und das Resultat ist, dafs die ganze Erscheinung an eine bestimmte Temperatur und zwar von 20° Celsius gebunden ist, derart, dafs nur unterhalb derselben die Bildung des grauen Zinns erfolgen kann, während nur oberhalb derselben das andere stattzufinden vermag. Diese Grenze von 20°, gewöhnlich Umwandlungstemperatur genannt, trennt die beiden Temperaturgebiete, wo das graue und das weifse Zinn stabil sind, und hat also eine gewisse Analogie mit der Schmelztemperatur, nur mit dem Unterschied, dafs im letzteren Falle die zwei Zustände sich durch ihren sogenannten Aggregatzustand unterscheiden, d. h. fest und flüssig sind; die Temperatur z. B. von 0° kann man als Umwandlungstemperatur von Eis und Wasser bezeichnen. Bei dieser Analogie ist jedoch zwischen den beiden Erscheinungen, die übrigens schon Aristoteles miteinander verglich, ein auffallender Unterschied, welcher wohl veranlafst hat, dafs erst jetzt, mit den neueren Hülfsmitteln der physikalischen Chemie, die Grenze von 20° zwischen grauem und weifsem Zinn festgelegt wurde. Es ist nämlich der langsame Vorgang der Verwandlung beim Zinn, welcher sogar längere Zeit ausbleiben kann: während bei Eis und Wasser eine Übererhitzung des Eises ausgeschlossen scheint, und nur eine Unterkühlung von Wasser unter 0° möglich ist, welche aber bei der geringsten Berührung mit Eis unter Erstarren aufgehoben wird, mufs beim Zinn geradezu alles angewendet werden, wenigstens falls man nicht allzu weit von der Grenze 20° entfernt ist, um den Vorgang stattfinden zu lassen.

Wäre dies nicht der Fall, dann liefse sich die Umwandlungstemperatur, wie ein Schmelzpunkt, mit dem Thermometer verfolgen, denn auch, und darin geht die Analogie mit der Schmelzerscheinung weiter, bei Bildung von weifsem aus grauem Zinn wird Wärme absorbiert. Die Langsamkeit des Vorgangs macht jedoch andere Hülfsmittel notwendig, wovon ich zwei beschreiben möchte. Nur schicke ich voraus, dafs diese Verzöge-

rung eines Vorgangs im allgemeinen die chemischen Verwandlungen von den vielfach analogen physikalischen Zustandsänderungen unterscheidet.

Die eine von den beiden Methoden wendet sich an die sehr bedeutende Volumänderung bei der Zinnverwandlung, indem gewöhnliches Zinn ein spezifisches Gewicht von 7,3 hat und das graue nur etwa 5,8; um mehr als ein Viertel dehnt sich also weifses Zinn bei seiner Verwandlung aus. Sehr einfach läfst sich eine derartige Volumänderung im sogenannten Dilatometer verfolgen, d. h. in einer Art Thermometer von etwas gröfserer Dimension, wodurch sich das Reservoir bequem mit der zu untersuchenden Substanz, also hier dem Zinn anfüllen läfst; nach Abschlufs des zur Füllung anfangs geöffneten Reservoirs wird evakuiert und eine geeignete Füllflüssigkeit hineingebracht, um deren Niveau in der Capillare als Merkmal der im Reservoir vor sich gehenden Volumänderungen mit Hülfe einer Skala zu verfolgen. Ohne weiteres ist man aber auch in dieser Weise nicht im stande, das Ziel zu erreichen, denn unangeregt bleibt die Verwandlung öfters gänzlich aus, und die Hauptbedingung ist, dafs man im Dilatometer die beiden Zinnmodifikationen in innige Berührung miteinander bringt. Diese gegenseitige Berührung regt sowohl die eine wie die andere Umwandlung an, so dafs die Empfindlichkeit am gröfsten bei Anwesenheit etwa gleicher Mengen grauen und weifsen Zinns ist. Ein weiterer Kunstgriff, in diesem Falle unentbehrlich, ist, dafs die Füllflüssigkeit zur Lösung des sich umwandelnden Körpers möglichst geeignet sei und als solche hat sich eine Lösung des sogenannten Pinksalzes, des Zinnchloridchlorammoniums, bewährt, in der das Zinn unter Chlorürbildung aufgenommen werden kann; die Verwandlung, zu der das Bestreben besteht, findet nun wesentlich durch diese Lösung hindurch statt, in der die eine Modifikation sich unter Ausscheidung der anderen löst. Wenn man so arbeitet, zeigt das Dilatometer bei konstant gehaltener Temperatur die Umwandlung im einen oder anderen Sinne sehr hübsch, wiewohl immerhin langsam. Ein allmähliches, eventuell tagelang anhaltendes Steigen zeigt sich z. B. bei 19°, umgekehrt eine langsame Kontraktion bei

21°, Stillstand dagegen bei 20°, wodurch die Erscheinung auf 1° genau festgelegt ist.

Während die hiermit beschriebene Methode immerhin mehrere Tage, mitunter Wochen beansprucht, ist ein jetzt vorzuführendes zweites Verfahren dem vorigen in dieser Hinsicht weit überlegen und erlaubt die Bestimmung der Umwandlungstemperatur in kurzer Zeit, dabei bedeutend schärfer. Dies zweite Verfahren bedient sich des elektrischen Stroms, den unter geeigneten Umständen die gegenseitige Verwandlung der Zinnmodifikationen erzeugen kann. Der ganze Apparat ist wiederum sehr einfach und setzt sich aus zwei kurzen, etwas dickwandigen Probiergläsern zusammen, welche durch einen Heber, besser noch durch ein direkt angeblasenes Zwischenrohr miteinander verbunden sind. Das eine Glas wird mit etwas grauem, das andere mit etwas weifsem Zinn beschickt, die sich in metallischem Kontakt befinden durch zwei in den Probiergläsern eingeschmolzenen Platindrähte, welche die Pole des Elements bilden und mit einem sehr empfindlichen Galvanometer zu verbinden sind. Der Stromkreis wird geschlossen durch eine Pinksalzlösung, welche die beiden Probiergläschen und den verbindenden Heber oder das verbindende Zwischenstück anfüllt. Arbeitet man unweit 20°, so ist eine direkte Verwandlung der Zinnmodifikationen ausgeschlossen und das Bestreben zur Umbildung hat nur zur Folge, dafs einerseits die bei der betreffenden Temperatur instabile Modifikation in Lösung geht, die andere im zweiten Probierglase anwächst. Da dieser Anwuchs jedoch nur mit Hülfe der positiven in der Lösung vorhandenen Zinnionen erfolgen kann, bekommt die anwachsende Zinnmodifikation eine positive Ladung mit, während die andere, welche als positive Ionen in Lösung geht, dieselbe Ladung abgiebt. Der in dieser Weise erzeugte Strom, dessen Feststehen und Richtung sich also voraussagen liefs, wird thatsächlich beobachtet und ist bei der Empfindlichkeit der elektrischen Messungen ein sehr scharfes Merkmal für die Richtung der vorsichgehenden Verwandlung. Die Bildung des grauen Zinns erzeugt einen Strom in der einen, diejenige des weifsen in entgegengesetzter Richtung und die Umwandlungstemperatur zeigt sich durch Polwechsel an.

Vierter Vortrag.

Physikalische Chemie und Technik.

(Fortsetzung).

Die zweite Stunde, welche ich der Anwendung der physikalischen Chemie auf die Technik widme, will ich benutzen, um Ihnen einen Einblick zu geben in dasjenige, was auf dem Gebiete von Eisen, Schmiedeeisen, Gufseisen und Stahl, also der mehr oder weniger kohlenstoffhaltigen Eisenformen, gethan ist. Ich schicke voraus, dafs Jüptner einer der hervorragendsten Stahlkenner, Siderologen, die hier erzielten Anschauungen als einen Markstein in der Hochofenindustrie bezeichnet hat, und sein kürzlich erschienenes Handbuch der Siderologie durch 61 Seiten über die Gesetze der Lösungen eingeleitet hat.

Nun ist aber das Verhalten, besonders des Stahls, ein weniger einfaches, und so leitete ich gestern das diesbezügliche Kapitel ein durch eine Erörterung der einfacheren, dennoch etwas analogen Verhältnisse beim Zinn. Zinn ist ja auch ein Metall wie Eisen, aber beim Zinn haben wir es mit einer einzigen Substanz zu thun, welche in verschiedenen Modifikationen auftreten kann, während bei den technisch wichtigen Eisenformen bekanntlich u. a. das Mitvorhandensein des Kohlenstoffs eine Rolle spielt. Dennoch ist es der neuen physikalisch-chemischen Behandlungsweise derartiger Probleme gelungen, die ziemlich verwickelten Verhältnisse hier zu beleuchten und das ganze Verhalten des kohlenstoffhaltigen Eisens durch ein Diagramm darzustellen, das die wesentlichen Erscheinungen übersichtlich zusammenfafst.

Eine zweite einleitende Erörterung ist noch notwendig. Beim Zinn wurden das eigentümliche Auftreten eines Metalls in verschiedenen Formen und die Gesetze der gegenseitigen Verwandlung hervorgehoben. Beim Eisen in seinen verschiedenen Formen

spielt auch dies, aber noch eine zweite Erscheinung eine Rolle, und zwar das Auftreten von sogenannten festen Lösungen.

Der Einblick, welchen wir in das Wesen der gewöhnlichen flüssigen Lösungen gewonnen haben, ist so fruchtbar und weittragend gewesen, dafs der Versuch gemacht wurde, einen Schritt weiter zu gehen und das für den flüssigen Zustand Gewonnene auf den festen zu übertragen. Wir können nämlich mit vollem Rechte von fester Lösung in bestimmten Fällen sprechen, indem wir als das Charakteristische der Lösung die völlige Homogenität bei der Möglichkeit einer wechselnden Zusammensetzung betrachten. Ebenso wenig als z. B. in Zuckerwasser das Mikroskop die Anwesenheit zweier Dinge, Zucker und Wasser, festzustellen vermag, ebenso wenig thut es das in den gefärbten Gläsern oder in der sogenannten isomorphen Mischung, sagen wir von zwei Alaunen. Bekanntlich bildet ja der gewöhnliche farblose Alaun beim Krystallisieren aus Lösungen, die auch den gefärbten Chromalaun enthalten, Oktaëder, welche die Farbe des Chromalauns mehr oder weniger abgeschwächt zeigen, ohne dafs selbst mit den feinsten Hülfsmitteln eine Schichtung oder Inhomogenität erkennbar wäre. Wir sprechen hier also jetzt von einer festen Lösung. Ist sie amorph, wie beim gefärbten Glas, dann ist die Analogie mit der flüssigen Lösung eine so weitgehende, dafs man beide durch eine Reihe mehr oder weniger dickflüssiger Mischungen verbinden kann und dann sogar die Abgrenzung von fest und flüssig nicht zu geben ist; ist die feste Lösung krystallinisch, so ist sie von der flüssigen dadurch allerdings prinzipiell verschieden, dafs eine innere Orientierung und regelmäfsige Anordnung der Moleküle stattgefunden hat.

Wesentlich ist, dafs die Gesetze der flüssigen Lösungen mit Erfolg auf die festen übertragen wurden [1]) und dafs diese Übertragung einen Einblick in das Verhalten der kohlenstoffhaltigen Eisenformen ermöglicht hat.

Gehen wir jetzt, nach dieser Vorbehandlung von Zinn und festen Lösungen, auf das eigentliche Thema ein. In erster Linie

[1]) Bruni: Über feste Lösungen. Ahrens' Sammlung chemisch-technischer Vorträge. 1900.

ist dann hervorzuheben, dafs, während beim Zinn nur von zwei Formen die Rede war, es sich hier um mehrere handelt. Technisch ist in erster Linie von drei Formen, Schmiedeeisen, Stahl und Gufseisen, die Rede, welche sich bekanntlich der Reihe nach durch einen Mehrgehalt von Kohlenstoff unterscheiden. Offenbar ist jedoch nicht nur der Kohlenstoffgehalt entscheidend, wie schon der Unterschied beim Abschrecken und Härten des Stahls beweist, welcher nur in Folge langsamer oder schneller Abkühlung nach Erhitzen bis auf bestimmte Temperaturen, ohne Änderung der Zusammensetzung, sich zeigt. Und so spielt, bei der Eisenuntersuchung, neben der Analyse, auch die mikroskopische Prüfung eine Rolle. Der betreffende Gegenstand wird zunächst poliert und dann geätzt, z. B. mit einer Lösung von Salzsäure in Alkohol. Auch kann weiteres Polieren mit Schmirgel und einer Gummiplatte stattfinden, wodurch die härteren Teile sich etwas abheben von den wegpolierten weicheren Partieen. Kurz, in beiden Fällen zeigen sich, bei mikroskopischer Beobachtung und schräger Beleuchtung, Eigentümlichkeiten in der Struktur, welche eine weitere Differenzierung ermöglichten, und so spricht man jetzt von Ferrit, wesentlich reinem Eisen; von Martensit, der dem kohlenstoffhaltigen Eisen mit wechselnder Zusammensetzung und dennoch homogener Struktur, also der festen Lösung, entspricht; von Cementit, einer Verbindung von Eisen und Kohlenstoff, welche durch die Formel Fe_3C zum Ausdruck kommt. Viertens tritt im Eisen reiner Kohlenstoff als Graphit, bisweilen als Diamant auf und schliefslich will ich nur noch den sogenannten Perlit anführen, kohlenstoffhaltiges Eisen von nicht homogener Struktur und dennoch konstanter Zusammensetzung; vielleicht sind aber noch mehrere Formen zu berücksichtigen, deren Existenz jedoch noch nicht völlig sicher festgestellt zu sein scheint[1]).

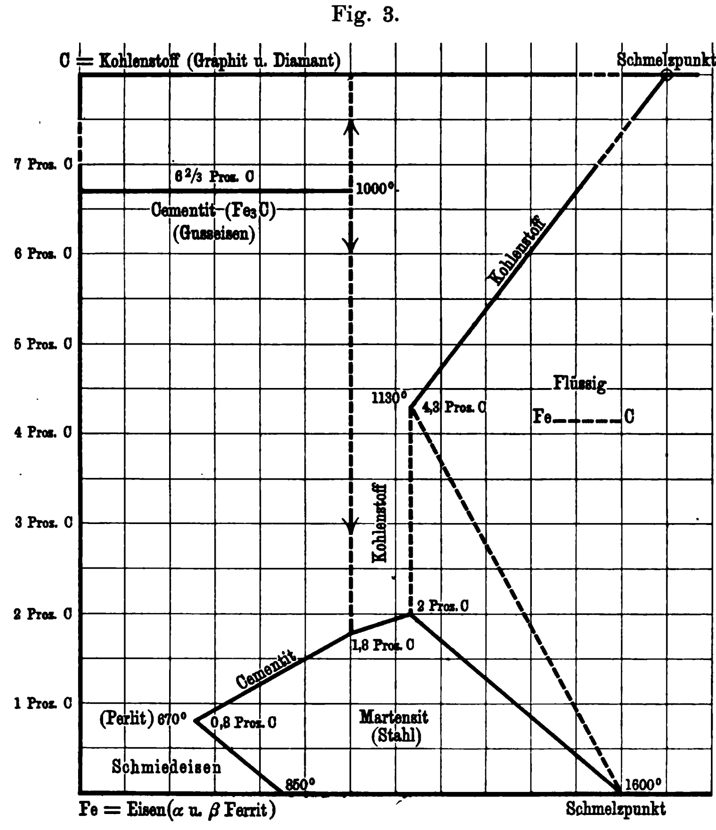
Mit dem reinen Eisen, dem sogenannten Ferrit, anfangend, habe ich zunächst auf die von Le Chatelier festgestellte Erscheinung hinzuweisen, dafs Eisen wie Zinn in zwei Modifikationen bestehen

---

[1]) Bakhuis-Roozeboom, Zeitschr. f. physik. Chemie 34, 437; Benedicks, Ibid. 40, 545; Stansfield, Journal of the Iron and Steel Institute II, 1900.

kann, deren gegenseitige Verwandlung auch hier an einer bestimmten Temperatur gebunden ist, nämlich an der Temperatur von 850°. Wir wollen diese Modifikationen als α- und β-Ferrit unterscheiden und mit α-Ferrit diejenige bezeichnen, welche in der Kälte, resp. unterhalb 850° stabil ist; dem entspricht also das gewöhnliche

Fig. 3.



möglichst kohlenfreie weiche Schmiedeeisen, wie Klavierdraht. Wir wollen diese erste Erscheinung in die Figur 3 eintragen, in der auf zwei Achsen, vom Ursprung nach rechts die Temperatur, nach oben der Kohlenstoffgehalt in Prozenten aufgetragen ist.

Die zweite Thatsache, welche dann zu berücksichtigen ist, besteht darin, dafs β-Eisen Kohlenstoff als feste Lösung in sich aufnehmen kann, welche Fähigkeit dem α-Eisen wesentlich abgeht.

Bei der früher betonten Analogie zwischen Umwandlungstemperatur und Schmelzpunkt und der nunmehr hinzuzuziehenden Analogie zwischen fester und flüssiger Lösung ersieht man dann, dafs Kohlenstoffzusatz zum β-Eisen die Umwandlungstemperatur herabdrücken wird, wie im geschmolzenen Körper gelöste Substanz die Erstarrungstemperatur erniedrigt; sogar liefse sich hier, unter Anwendung der für flüssige Lösungen geltenden Gesetze, die Erniedrigung der Umwandlungstemperatur berechnen, wie auch Jüptner that. Graphisch stellt sich diese Erniedrigung dar durch eine auf der Horizontalachse von 850° ausgehende Linie, welche nach links aufsteigt, entsprechend der Temperaturabnahme bei steigendem Kohlenstoffgehalt. Wie sich nun aber ein Schmelzpunkt nicht unbegrenzt herabdrücken läfst durch Zusatz eines in der Schmelze löslichen Körpers, so ist es auch mit der Umwandlungstemperatur bei einer derartigen festen Lösung. Beim allmählichen Erstarren oder Ausfrieren einer flüssigen Lösung häuft sich die gelöste Substanz im flüssigen Teile an, bis letztere sich in irgend einer Form, z. B. auch fest ausscheidet. Dann ist die untere Temperaturgrenze erreicht, wobei nunmehr alles fest wird zu einem inhomogenen Ganzen, welches die Zusammensetzung der bei tiefster Temperatur erstarrenden Lösung hat. Aehnlich bei der festen Lösung von Kohlenstoff in Eisen; der Kohlenstoffgehalt der festen Lösung häuft sich unter Ferritausscheidung bis zu 0,8 Proz. an und die Form, worin der Kohlenstoff sich nunmehr bei 670° ausscheidet, ist Cementit (Fe_3C). Ebenso wie man bei Lösungen diese tiefst erstarrenden Komplexe oder Konglomorate als einheitliche Körper angesehen hat, wegen der bestimmten Zusammensetzung, und deshalb bei wässeriger Lösung von Kryohydrat sprach, wurde dies auch beim Eisen gethan und von Perlit gesprochen. Die wahre Natur ist indessen auch jetzt hier gedeutet, als Komplex von Ferrit und Cementit und die konstante Zusammensetzung ist nunmehr erklärt. Derselbe entspricht einem langsam gekühlten Stahl mit 0,8 Proz. Kohlenstoff und ist besonders vergleichbar mit dem Kryohydrat eines Salzes, das wie Kupfersulfat sich auch als wirkliches Hydrat im sogenannten Kryohydrat vorfindet; das Eis entspricht hierin etwa

dem Eisen, das Kupfersulfathydrat dem Kohlenstoffeisen. Die Analogie kommt also durch folgende Symbole zum Ausdruck für ein Kryohydrat, das bei —5° erstarrt.

$$\underbrace{\text{Kryohydrat}}_{\text{Eis} \quad \text{Hydrat}} \overset{-5^0}{\rightleftarrows} \text{Lösung}$$

und:

$$\underbrace{\text{Perlit}}_{\text{Ferrit} \quad \text{Cementit}} \overset{670^0}{\rightleftarrows} \text{Feste Lösung}$$

Alle beschriebenen Erscheinungen zeigen sich in beiden Fällen in gleicher Weise durch das Thermometer an, nur sieht man in der Lösung gleichzeitig was passiert, während beim Eisen erst die Untersuchung der Struktur dies angiebt, welche bei 0,8 Proz. Kohlenstoff auf Perlit, bei weniger Kohlenstoff auf Ferrit und Perlit schliefsen läfst.

Was die kohlenstoffreichen Eisenformen thun werden, lehrt uns wieder ein Vergleich mit der Lösung: eine Lösung, die an Kupfersulfat reicher ist als dem Kryohydrat entspricht giebt beim Abkühlen zuerst Kupfersulfat dann das Kryohydrat; ebenso giebt ein kohlenstoffreicheres Eisen zuerst Cementit, dann Perlit.

Dafs aber diese Analogie sich so weit mit den Thatsachen deckt, ist einer ganz unerwarteten Eigenschaft dieser festen Eisenkohlenstofflösungen zuzuschreiben, nämlich der, dafs dieselben, trotz des festen Zustandes, eine innere Entmischung erlauben, die doch mit einer örtlichen Verschiebung im Innern, also mit einer Bewegung verbunden sein mufs. Diese innere Beweglichkeit nimmt jedoch mit abnehmender Temperatur ab, und damit hängt eben die Fähigkeit des Stahls zusammen, hart und weich auftreten zu können; bei schneller Kühlung wird nämlich die oben beschriebene Entmischung umgangen und sie bleibt dann auch in der Kälte aus, die feste Lösung ist feste Lösung geblieben und entspricht nunmehr dem harten Stahl oder Martensit. Andeuten will ich nur noch, dafs die Theorie der Lösungen auch dieser Zunahme der Härte des Eisens durch Aufnahme von Kohlenstoff in fester Lösung nicht ganz fremd gegenüber steht: ein gelöster Körper vermindert eben die Maximaltension, d. h. widerstrebt der Loslösung an der

Oberfläche [1]). Dann aber bilden auch diese festen Lösungen eine kontinuierliche Reihe vom weichen Eisen bis zum sehr harten Cementit.

Wir haben noch eine dritte Erscheinung zu erörtern, die sich auf die bekannte Ausscheidung von Kohlenstoff als Graphit im Eisen bezieht, und kommen so wiederum zu den kohlenstoffreicheren Eisenformen. Gehen wir vom Cementit (Fe_3C) aus, das dem technischen weifsen Gufseisen ziemlich entspricht, so tritt auch in dieser Verbindung eine Entmischung oberhalb 1000° ein, unter Bildung von Graphit und einer festen Lösung mit 1,8 Proz. Kohlenstoff; diese Temperatur und dieser Kohlenstoffgehalt begrenzen also die Eisensorten, welche bei langsamer Kühlung Cementit bilden, und wir können in Fig. 3 diesen Punkt mit dem auf 0,8 Proz. Kohlenstoff bei 670° verbinden. Damit ist gleichzeitig der eine Teil der Erscheinungen, welcher sich auf Verwandlung einer festen Lösung bezieht, nahezu erschöpft.

Wenden wir uns nunmehr zu den Schmelzen, den flüssigen Lösungen also, und fangen wir auch hier mit dem reinen Eisen und dessen Schmelzpunkt 1600° an, den wir im Diagramm in der horizontalen Achse eintragen. Von dort geht dann auch die Kurve für die durch Kohlenstoffzusatz erfolgten niedrigen Schmelztemperaturen aus, sie schliefst bei 4,3 Proz. Kohlenstoff und 1130° ab, also beim niedrigst schmelzenden Eisen; kohlenstoffreichere Eisensorten scheiden also bei langsamer Abkühlung schon oberhalb 1130° ihren über 4,3 Proz. gehenden Kohlenstoff ab. Aus dieser Schmelze mit 4,3 Proz. entsteht nun aber, worauf Roozeboom in Anschlufs an die Untersuchung anderer fester Lösungen und deren Schmelzen hingewiesen hat, keine feste Lösung mit ebenso viel Kohlenstoff, sondern dieselbe enthält nur 2 Proz., während 2,3 Proz. zu Graphit (unter hohem Druck zu Diamant) werden, und dort schliefst also die Reihe der festen Lösungen ab, welche bei 1000° mit 1,8 Proz. Kohlenstoff beginnen und beim Abkühlen Graphit bilden; im Diagramm sind also auch die diesbezüglichen Punkte durch eine Grenzlinie zu verbinden.

Ich füge schliefslich hinzu, dafs beim schnellen Kühlen auch in der Schmelze die Entmischung ausbleiben kann und so aus

---

[1]) Barus, Wied. Ann. 7, 383; 11, 930.

einer z. B. Fe_3C entsprechenden Schmelze Cementit in grofsblättrigen Krystallen, weifses Gufseisen erhalten wird, während bei langsamer Kühlung Graphit sich ausscheidet, dann Cementit, schliefslich Perlit und so graues Gufseisen entsteht. Das Diagramm bezieht sich also auf die stabilen Zustände, welche bei langsamer Kühlung sich ausbilden.

Wenden wir nunmehr das Diagramm zur Beantwortung bestimmter Fragen an, so haben wir nur den Anfangszustand, durch Prozentgehalt an Kohlenstoff und Temperatur bedingt, einzutragen; die Erscheinungen, welche beim Abkühlen eintreten, ergeben sich dann durch eine Bewegung horizontal nach links, bis wir auf eine Grenzlinie stofsen. Dasselbe weist auf eine bestimmte Ausscheidung hin, während deren wir der Grenzlinie zu folgen haben. Schneller Kühlung dagegen entspricht eine ununterbrochene Bewegung nach links. Am interessantesten ist wohl zu verfolgen, was in den beiden Fällen passiert bei einer Mischung von $6^2/_3$ Proz. Kohlenstoff, mit $93^1/_3$ Proz. Eisen (entsprechend Fe_3C), anfangend bei 2000° z. B., also vom geschmolzenen Zustand an. Wird schnell abgekühlt, so entsteht Cementit. Bei langsamer Kühlung haben wir zunächst Kohlenstoff als Graphit zu erwarten, zu einem Betrag, der sich rechnerisch ergiebt, indem bei 1130° Eisen mit 2 Proz. Kohlenstoff zurückbleibt, das sich dann bis 1000° unter Graphitausscheidung in Eisen mit 1,8 Proz. Kohlenstoff verwandelt. Auf 100 ursprüngliches Eisen beträgt somit die Graphitausscheidung:

$$6^2/_3 - \frac{93^1/_3}{98,2}\,1,8 = 4,96$$

die übrigen 95,04 Eisen mit 1,8 Proz. Kohlenstoff scheiden nun X Cementit mit $93^1/_3$ Proz. Eisen aus, bis bei 670° der Kohlenstoffgehalt auf 0,8 Proz. gesunken ist; der Rest (95,04 — X) wird Perlit mit 99,2 Proz. Eisen, also teilen sich die $93^1/_3$ Eisen, entsprechend:

$$93^1/_3 = \frac{93^1/_3}{100}\,X + (95,04 - X)\,\frac{99,2}{100}$$

$$X = 16.$$

Auf 100 Teile des Ganzen (mit $6^2/_3$ Proz. Kohlenstoff) kommen also nach langsamer Kühlung rund 5 Graphit, 16 Cementit (mit $6^2/_3$ Proz. Kohlenstoff) und 79 Perlit (mit 0,8 Proz. Kohlenstoff).

Fünfter Vortrag.

Physikalische Chemie und Physiologie.

Wie Sie sich erinnern werden, hatte ich die Absicht, nunmehr zwei Vorträge der physikalischen Chemie in ihrer Beziehung zur Physiologie zu widmen.

Einleitend erwähne ich nochmals, dafs die Neuentwickelung der physikalischen Chemie sozusagen auf zwei Grundsteinen fufst, wovon der eine gewöhnlich als „Theorie der Lösungen“ bezeichnet wird und im Wesentlichen die Ausdehnung von Avogadros Satz auf Lösungen enthält. Der andere ist die Anwendung der Thermodynamik, besonders des sogen. Carnot-Claususschen Satzes auf chemische Probleme.

Indem es sich jetzt um die Physiologie handelt, kommt es speciell, ja fast allein, auf Berücksichtigung der Theorie der Lösungen an und wir wollen die Thermodynamik ganz beiseite lassen. Dafs gerade in der Physiologie die erwähnte Theorie jetzt Bedeutung gewinnt, verdankt man wohl hauptsächlich zwei Faktoren, die ich zunächst hervorhebe.

Wie schon anfangs erwähnt, beschränkt sich die neue Anwendung des Avogadroschen Satzes, genau so wie die ursprüngliche, als sogen. Grenzgesetz, streng auf den Zustand unendlicher Verdünnung; jedoch ist praktische Anwendung auf Gase bei gewöhnlichem Druck resp. Lösungen von Zehntelnormalität ohne wesentliche Bedenken durchführbar. Und nun ist auf physiologischem Gebiet ein glücklicher Umstand der, dafs die hier in Frage kommenden Vorgänge sich gerade in derartig verdünnten Lösungen abspielen.

Es kommt ein zweiter Faktor hinzu. Die neue Theorie der Lösungen findet den einfachsten Ausdruck bei Bezugnahme auf den osmotischen Druck und sagt dann aus, dafs dieser, für den verdünnten Zustand bei gleicher Temperatur und Konzentration dem Gasdruck gleich ist und also auch den einfachen Gasgesetzen gehorcht. Ein glücklicher Zufall ist nun, dafs gerade dieser osmotische Druck, der nunmehr der rechnerischen Bestimmung und quantitativen Verfolgung so leicht zugänglich gemacht ist, bei physiologischen Prozessen, sowohl im Pflanzen- wie im Thierreiche eine hervorragende Rolle spielt, deren Bedeutung sich besonders in den letzten Jahren mehr und mehr zeigt und Gegenstand einer schon sehr umfassenden Litteratur ist.

Wiederum kommen die Worte von Loeb mir ins Gedächtnis, vor ein paar Jahren ausgesprochen bei einem Vortrag in Ithaca über „die heutigen Fragen der Physiologie“ und worin der Autor schliefslich darauf hinwies, dafs seit der Periode, welche der Entdeckung des Gesetzes von der Erhaltung der Energie unmittelbar nachfolgte, niemals der Physiologie ein so glänzender Aussicht auf Fortschritt geöffnet sei als jetzt. Zur Eröffnung desselben hat die Theorie der Lösungen wohl in erster Linie beigetragen. In ähnlichem Sinne haben sich seitdem andere ausgesprochen[1]. Ich füge noch hinzu, dafs, ganz wie die Beziehung der physikalischen Chemie zur Technik eine Reihe von Vorträgen seitens Goldschmidt für das Personal der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik veranlafst hat, auch die Beziehung zur Physiologie und Medizin eine Reihe von Vorträgen seitens Cohen ins Leben rief für die Amsterdamer ärztlichen Kreise. Diese Vorträge liegen jetzt auch in deutscher Bearbeitung vor[2].

---

[1]) Hamburger, De physische Scheilkunde in hare beteekenis voor de geneeskundige wetenschappen. Groningen, 1901. Siehe auch His, die Bedeutung der Ionentheorie für die klinische Medizin. Tübingen, 1901.

[2]) Cohen, Vorträge für Ärzte über physikalische Chemie. Engelmann, 1901. Über die Bedeutung der Gefrierpunktsbestimmung handelt auch noch Rosemann. Greifswald, 1901.

Mit Rücksicht auf die Einzelheiten möchte ich anknüpfen bei dem kleinen Überblick, den ich 1891, bei einer ähnlichen Gelegenheit wie hier, in Utrecht gab. Alles war damals noch im Werden. Grundlegend waren aber schon vor allen Dingen die Untersuchungen von de Vries [1]) über das Pflanzenwachstum. Dabei wurde verfolgt, auf welchem Mechanismus die eigentümliche Spannung, welche die frische wachsende Pflanze kennzeichnet und der verwelkenden abgeht, beruht. Es handelt sich dann in erster Linie um Wasseraufnahme im ersten, Wasserabgabe im letzteren Fall. Diese Funktion wird aber vermittelt durch einen bestimmten Zellenbestandteil oder Organ, dessen Wirkung sich am besten verfolgen läſst bei Pflanzen mit gefärbtem Zelleninhalt, wie bei Tradescantia discolor. Wird da das Verwelken künstlich durch Eintauchen in eine genügend konzentrierte und dadurch wasseranziehende Salzlösung bewirkt, so zeigt die mikroskopische Untersuchung an, daſs in jeder Zelle sich eine dieselbe sonst anfüllende elastische Haut mit gefärbtem Inhalt von der Zellenwand losgelöst hat und als Kugel frei in der Zelle verweilt. Dieser sogen. Protoplast schwillt umgekehrt an beim Ersetzen der Salzlösung durch Wasser, füllt alsbald die Zelle auf und spannt dieselbe; von jetzt an wird wieder Zellteilung und Wachstum möglich. Offenbar sind also, wie auch nachweislich, in diesem Protoplast wasseranziehende Substanzen gelöst, Zucker, Salze, Pflanzensäuren; jedoch muſs, und das ist wesentlich für deren Wirkung in der beschriebenen Weise, die elastische Membran zwar Wasser durchlassen, nicht aber die im Zellsaft gelösten schon genannten Substanzen, sonst würden diese alsbald hinaus diffundieren und der Protoplast alsdann auſser Stande sein, der Pflanze diese für die Entwickelung wesentliche Spannung, sogen. Turgor, zu verleihen. Hier haben wir also die für die Ausbildung der osmotischen Erscheinungen auserlesene, sogen. semipermeabele Membran und de Vries hat dieselbe alsbald benutzt zur Messung osmotischer Kräfte. Zwei verschiedene Lösungen nämlich, die auf den Protoplast dieselbe osmotische

[1]) Eine Methode zur Analyse der Turgorkraft. Pringsheims Jahrb. 14.

Wirkung ausüben, haben gleichen osmotischen Druck und als Merkmal gleicher Wirkung wurde die Fähigkeit betrachtet, den Protoplast noch eben von der Zellwand loszulösen, so dafs sie sich in einigen, nicht aber in allen Zellen, vom Zellpolyëder eben mikroskopisch sichtbar losrifs. Zwei Thatsachen sind also gewonnen, die eine, dafs der osmotische Druck des Zellinhalts, besser, des Tonoplasteninhalts, das Wachstum einleitet, zweitens, dafs die Pflanze ein Mittel bietet, Gleichheit von osmotischem Druck, sogen. Isotonie, in Lösungen festzustellen.

Es reihte sich diesem pflanzenphysiologischen Versuche alsbald eine zweite Reihe an, die sich auf den Tierorganismus bezog und vom berühmten Physiologen Donders, in Vereinigung mit Hamburger, ausgeführt wurde [1]. Diese Forscher fanden, dafs die Funktion des Blutes, oder genauer der roten Blutkörperchen, mit dem osmotischen Druck der umgebenden Flüssigkeit im engsten Zusammenhang steht. Die Erscheinungen sind folgende: wird defibriniertes Blut, das ist also Blut, welches einen Teil seines Eiweifses verloren hat und nicht mehr die das Experiment störende Erscheinung des Gerinnens zeigt, aber dennoch die roten Blutkörperchen enthält und also als rote Flüssigkeit erscheint, in Lösungen, z. B. von Chlornatrium, verschiedener Konzentration gebracht, so zeigen sich je nach der Konzentration zwei verschiedene Erscheinungen. In den verdünnten Lösungen geben die Blutkörperchen ihren Farbstoff ab, büfsen damit den für die Blutfunktion wesentlichen Bestandteil ein; in den konzentrierten Lösungen behalten sie denselben, sinken aber alsbald in der ungefärbten Salzlösung unter. Werden für verschiedene gelöste Substanzen die diesbezüglichen Grenzkonzentrationen aufgesucht, so würde man von vornherein wahrscheinlich irgend einer specifischen Wirkung des gelösten Körpers diesen Einflufs auf die Blutkörperchen zuschreiben und so war es auffallend, dafs auch hier lediglich der osmotische Druck den Ausschlag giebt und dafs die hier gefundenen Konzentrationsverhältnisse ganz denjenigen bei de Vries' Versuchen mit Pflanzen entsprachen.

[1]) Onderzoekingen gedaan in het physiologisch Laboratorium der Utrechtsche Hoogeschool (3) 9, 26.

Vielleicht ist es noch gestattet, eine Versuchsreihe ganz anderer Art, oder wenigstens mit einem ganz verschiedenen Objekt und zwar mit dem menschlichen Auge, hinzuzufügen, welche von Dr. Massart in Lüttich durchgeführt wurde[1]). Derselbe brachte, wohl ins eigene Auge, unschädliche Lösungen, die vorher auf Körpertemperatur erwärmt waren, und machte dabei folgende eigentümliche Beobachtungen: Ist die Lösung unter einer gewissen Grenze verdünnt, so thut das Auge sein Möglichstes, um dieselbe durch Verdunstung mehr zu konzentrieren, und eine unbesiegbare Neigung besteht zum Offenhalten des Auges resp. zur Entfernung der Augenlider. Ist umgekehrt die Lösung über eine gewisse Grenze hinaus konzentriert, so schliefst sich das Auge spontan, Einengung wird vorgebeugt und Thränenbildung bewirkt die Verdünnung. Wiederum wurde auch hier die Grenzkonzentration für möglichst verschiedene Körper festgestellt und wiederum zeigte sich dasselbe Verhältnis wie bei den roten Blutkörperchen und bei der Pflanzenzelle.

Schliefsen wir die Reihe von Beobachtungen, nachdem es sich um den höchsten Organismus gehandelt hat, mit etwas ganz Entsprechendem, jetzt aber bei den einfachsten Gebilden. Dort fand derselbe Autor[2]), zumal bei Bazillen, dafs auch diese für einen osmotischen Grenzdruck äufserst empfindlich sind und dasselbe in folgender Weise anzeigen. Unter dem Mikroskop wird den Bazillen in einer mikroskopischen Kapillare unter dem Deckglas auf dem Objektiv Fleischbrühe angeboten, in die hinein sie sich bewegen, sobald sie dieselbe bemerken. Der Fleischbrühe ist aber ein gelöster Körper beigefügt, von Versuch zu Versuch in verschiedener Konzentration. Sanguinische Bazillen, wie Polytoma Uvello, begeben sich unentwegt in die Capillare, gehen aber in kurzem oder momentan zu Grunde, falls die Konzentration eine gewisse Grenze weniger oder mehr überschreitet. Phlegmatiker, wie Bacillus megatherium, treten nur in die Capillare hinein, falls keine Todesgefahr droht, machen aber sonst am Ein-

[1]) Archives de Biologie Belges 9, 15 (1889).
[2]) Siehe auch Wladimiroff, Archiv für Hygiene 10, 81 (1891).

gang halt. Auch hier tritt beim Arbeiten mit verschiedenen Substanzen die Reihe von isotonischen Konzentrationen ähnlich wie früher hervor.

Ich will Ihre Zeit nicht mit ähnlichen Mitteilungen weiter in Anspruch nehmen. Nur hebe ich hervor, dafs die oben erwähnten, schon sehr frappanten Thatsachen vor mehr als 10 Jahren gesammelt waren und dafs seitdem in steigendem Tempo Ähnliches zu Tage trat. Eine ausführliche Zusammenstellung der Litteratur wurde vor einem Jahre durch Koeppe [1]) gegeben. Seitdem hat sich aber das Interesse wiederum erhoben durch Loebs Entdeckung [2]), dafs der osmotische Druck bei den Eiern von Seeigeln den Akt der Befruchtung zum Teil ersetzen kann. Diese Eier, welche im Meereswasser niedergelegt, ohne Befruchtung zu Grunde gehen, fangen an sich zu entwickeln, falls man vorübergehend den osmotischen Druck des Meereswassers durch Zusatz von den verschiedensten Substanzen, Magnesiumchlorid, Kaliumchlorid, Zucker, Harnstoff, erhöht. Die Entwickelung d. h. Zellteilung schreitet fort bis zur anfangenden Bewegungsfähigkeit des Ganzen. Hinzugefügt sei, dafs der Entdecker anfangs, wie auch auf der Hand liegt, an eine spezifische Wirkung der zugesetzten Substanz dachte, als nur die Versuche mit Chlormagnesium vorlagen, und dafs erst, nachdem sich zeigte, dafs die verschiedensten Substanzen dasselbe thun, des osmotischen Drucks gedacht wurde. Hinzugefügt sei auch, dafs diese Entdeckung, ohne osmotische Betrachtungen, auf das amerikanische Publikum einen derartigen Eindruck machte, dafs Loeb durch die Zeitungen ging als Entdecker des Lebenselixirs. Nun war wohl Loeb der erste, um diesem entgegenzutreten, aber wie im allgemeinen in den Zeitungsnachrichten eine Andeutung von Wahrheit liegt, war die Nach-

---

[1]) Physikalische Chemie in der Medizin. Siehe auch Cohen, Vorträge für Ärzte über physikalische Chemie.

[2]) American Journal of Physiology 3, 434; 4, 178 und 423. Ich füge hinzu, dafs der Befruchtungsmechanismus, wie derselbe in der Hamburger Naturforscherversammlung (1902) von Boveri dargestellt wurde, in vieler Hinsicht einem durch Eiweifskoagulation erfolgten osmotischen Vorgang zu entsprechen scheint, wie ich auch damals bemerkte.

richt hier der etwas starke Ausdruck für den ganz unerwarteten Eingriff in die Lebenserscheinungen, welchen in diesem Fall physikalische und zwar osmotische Wirkungen erlaubten.

Als nunmehr in so verschiedener Weise gezeigt wurde, welche fundamentale Rolle der osmotische Druck in den physiologischen Funktionen spielt, trat die Frage nach der Bestimmung dieses Druckes in den Vordergrund. Leider ist derselbe der direkten Messung wenig zugänglich. Zwar ist es bis jetzt vereinzelt gelungen, besonders den Anstrengungen Pfeffers, den betreffenden Druck direkt zu ermitteln, und zweifelsohne wird dasselbe einmal ganz allgemein möglich sein; bis jetzt aber ist eine leicht zugängliche Form nicht gefunden. Jedoch ist diese Lücke fast vollständig ausgefüllt durch die Beziehung, welche die Thermodynamik zwischen osmotischem Druck und Gefrierpunktserniedrigung aufzuweisen vermag, immer wieder als Grenzgesetz für verdünnte Lösungen. Bekanntlich gefrieren Lösungen bei tieferer Temperatur als das Lösungsmittel, Meereswasser erst bedeutend unterhalb 0° C. und nun erlaubt die Rechnung festzustellen, dafs eine Lösung, die bei 0° einen osmotischen Druck von 1 Atmosphäre ausüben kann, auch erst bei —0,084° gefriert, während beide Werte einander für verdünnte Lösungen, wie sie im lebendigen Organismus vorkommen, praktisch proportional sind. Wie auf diesem Gebiet haben selten mehrere Wissenschaftszweige einander die Hand gereicht, Mathematik, Physik, Chemie, Anatomie und Physiologie, so dafs, als die Physiologie die Bestimmung des osmotischen Drucks verlangte, die theoretisch begründete experimentelle Bestimmung durch Raoult, Eyckman, Beckmann u. a. ausgearbeitet war. Es kam hinzu, dafs die absolute Gröfse des osmotischen Druckes meistens nicht in erster Linie gesucht wird, sondern mehr die relativen Werte, welche direkt durch die Gefrierpunktserniedrigungen oder Depressionen gegeben sind, während die physiologisch öfters wichtige Gleichheit des osmotischen Druckes durch die Gleichheit der Gefrierpunkte sich direkt zeigt. Ein wichtiges Ergebnis dieser Untersuchungen ist eben, dafs im Organismus die verschiedensten Flüssigkeiten miteinander im osmotischen Gleichgewicht stehen, also auch den-

selben Gefrierpunkt aufweisen; dasselbe gilt vor der Geburt von den Flüssigkeiten im Körper von Mutter und Kind. Nur die Nierenausscheidungen machen hiervon eine wesentliche Ausnahme, indem sie einen bedeutend höheren osmotischen Druck aufweisen können. Diesbezügliche Abweichungen können Krankheiten der Nieren und des damit in seiner Funktion eng zusammenwirkenden Herzens andeuten, während auch, falls es sich z. B. um die Fortnahme einer Niere handelt, die normale Funktion der anderen zunächst auf dem Wege der Gefrierpunktsbestimmung ermittelt werden kann[1]). Jedoch wäre es ungeeignet, dies mir ganz fremde Gebiet weiter zu betreten, und ich wende mich nunmehr einem anderen Gesichtspunkte auf physiologischem Gebiete zu, der eben auch unter Mitwirkung der physikalischen Chemie eröffnet wurde. Es handelt sich dabei nochmals um die Elektrolyten.

Wie schon früher erwähnt wurde, sieht sich die neuere Auffassung über Lösungen, zumal verdünnte Lösungen, gezwungen zur Annahme, dafs in den Elektrolyten, also in den wässerigen Lösungen besonders von Salzen, dann aber auch von starken Säuren und Basen, eine thatsächliche Spaltung der gelösten Substanz stattgefunden hat, und zwar in den sogenannten Ionen, welche bei Elektrolyse zu Tage treten, so dafs sich z. B. Chlornatrium als positiv geladenes Natrium und negativ geladenes Chlor in wässeriger Lösung vorfindet. Physikalische Eigenschaften stehen damit im Einklang, nötigen fast dazu, indem der osmotische Druck den doppelten des normalen Wertes hat; die mannigfaltigsten chemischen Eigenschaften sind auch nur eben unter dieser Annahme zu erklären und von mehreren Seiten wird jetzt das Gebiet der Physiologie vom selben Gesichtspunkte aus bearbeitet. Die Zeit drängt und ich kann nur mit Andeutungen schliefsen und hebe hervor, dafs die Wirkung eines Salzes auf den Organismus nunmehr sich in drei Faktoren zerlegt, und zwar die der beiden Ionen und die des Salzes an und für sich, das immerhin, da die Verdünnung eine beschränkte ist, auch im Organismus als solches

---

[1]) Rosemann, Die Gefrierpunktsbestimmung und ihre Bedeutung für die Biologie. Greifswald 1901. Galeotti, Über die Arbeit, welche die Nieren leisten. Arch. f. Anat. und Physiol. 1902, S. 200.

auftreten kann. Osmotisch wirken alle gleich, ein Ion wie ein Molekül, und von diesem Standpunkt aus ist die wasserentziehende Wirkung zu betrachten. Dann aber treten spezifische Wirkungen auf und es liegt auf der Hand, das gleiche Verhalten verschiedener Salze in dieser Hinsicht dem Vorhandensein eines gleichen Ions zuzuschreiben und z. B. die giftige Wirkung der Quecksilbersalze dem Quecksilberion. Wichtige Resultate sind hier schon aufzuweisen [1]), denn nicht alle Quecksilberverbindungen enthalten das vermuthete Ion; dann geht denselben aber auch die Giftwirkung ab, welche übrigens auch von Fall zu Fall mit dem Grad der Ionenspaltung Hand in Hand geht.

[1]) Paul, Hamburger Naturforscherversammlung 1901.

Sechster Vortrag.

Physikalische Chemie und Physiologie.

(Fortsetzung.)

Diesen zweiten Vortrag über physikalische Chemie in ihrer Beziehung zur Physiologie will ich zur Behandlung der Wirkung von sogenannten Enzymen benutzen. Bekanntlich wurde dieser Name den äufserst komplizierten im Tier- oder Pflanzenorganismus gebildeten Verbindungen beigelegt, welche die Fähigkeit haben, Reaktionen einzuleiten, ohne selber dabei wesentlich verändert zu werden und demnach in winzigen Mengen unerwartet grofse Substanzverwandlungen zu veranlassen. Eins der älteren Beispiele bietet das bekannte in den Mandeln vorkommende Emulsin, was, wie Wöhler fand, im stande ist, das ebenfalls dort vorhandene, sonst haltbare Amygdalin in kurzer Zeit unter Bildung von Glukose, Bittermandelöl und Cyanwasserstoff zu spalten. Ein Beispiel der Neuzeit sei hinzugefügt. Bekanntlich verwandelt die Hefe Zucker, und zwar die besondere Zuckerart, welche wir Glukose nennen, in Alkohol und Kohlensäure; das ist eben die zur Herstellung geistiger Getränke angewendete alkoholische Gärung. Bis vor einigen Jahren sah man hierin die Lebensfunktion der Hefe, welche zu den niederen Organismen gehört und sich ja bei der Gärung entwickelt, wie es schien unter Aufnahme von Zucker und Abgabe von Kohlensäure und Alkohol. Nun hat aber vor wenigen Jahren Buchner nachgewiesen, dafs die Wirkung der Hefe auch ohne direkten Eingriff des Lebens stattfinden kann. Wird nämlich die Hefe getötet durch Erwärmen bis auf eine bestimmte Temperatur, so läfst sich aus

derselben eine Substanz ausziehen, der jedes Leben und organisierte Form abgeht und die dennoch die Gärung erregt. Diese Substanz wurde Zymase genannt und deren Lösung veranlaſst mit Glukose gemischt alsbald Aufschäumen durch Kohlensäureentwickelung unter gleichzeitiger Bildung von Alkohol. Zahlreich sind die schon jetzt bekannten Enzyme, und was besonders wichtig ist, es hat den Anschein, als ob sämtliche derartige Fermentwirkungen, welche eine so überaus wichtige physiologische Bedeutung haben und früher vorwiegend dem notwendigen Eingriff des lebendigen Organismus zugeschrieben wurden, durch derartige Enzyme, also nicht organisierte Substanzen veranlaſst werden, welche allerdings im Tier- oder Pflanzenkörper entstehen. Von dem Augenblick aber an, wo diese Enzymwirkungen ohne direkten Eingriff des Lebens stattfinden können, reihen sie sich in die Gruppe der katalytischen Wirkungen. Zwar sind sie komplizierter Art, falls man den Vorgang und die Natur des Enzyms berücksichtigt, und stehen dadurch von der Wirkung des Platinschwammes, z. B. bei Bildung von Wasser aus Knallgas, weit ab. Dennoch kann die physikalische Chemie hier Andeutungen geben, da einige der auf diesem Gebiete erzielten Schluſsfolgerungen in deren Anwendung unabhängig sind vom Mechanismus des Vorgangs und also in Tragweite nicht durch eine etwaige Komplikation in dieser Hinsicht beeinträchtigt werden. Überflüssig ist es also, von diesem Standpunkte aus die Zusammensetzung und den chemischen Charakter dieser Enzyme zu erörtern; sie scheinen den Eiweiſskörpern am meisten verwandt und die genaue Verfolgung des inneren Baues wird einmal die merkwürdige spezifische Wirkung dieser Enzyme erklären, d. h. warum gerade das eine Enzym auf Glukose, das andere auf Amygdalin wirkt. Wir wollen aber jetzt einen anderen Gesichtspunkt wählen und die Enzyme als Substanzen betrachten, die eine chemische Reaktion beschleunigen oder einleiten, ohne dabei endgültig verändert zu werden. Allerdings mag es sein, daſs dies vorübergehend der Fall ist und, um es einfach zu nehmen, das Enzym die ursprüngliche Substanz bindet, um dann deren Spaltprodukte abzugeben und sich so zu regenerieren; jedoch,

wie schon betont, diese Einzelheiten sind unwesentlich, und falls das Enzym im grofsen und ganzen bleibt, können Sätze angewendet werden, die nunmehr vorzuführen sind.

Diese Sätze beziehen sich auf das sogenannte chemische Gleichgewicht. Davon war schon mehrfach die Rede und ich bringe in Erinnerung, dafs einige chemische Reaktionen und darunter die meist bekannten, die Wasserbildung z. B. bei Entzündung von Knallgas, sich vollziehen bis zum Abschlufs, das ist also hier bis zur vollständigen Verwandlung des Knallgases. Dies ist jedoch bei weitem nicht allgemein der Fall, im Gegenteil, und ich wähle jetzt als Beispiel die Einwirkung einer Säure, der Essigsäure auf Äthylalkohol; dieselbe geht langsam vor sich bei gewöhnlicher Temperatur, schneller in der Wärme und liefert bekanntlich essigsaures Äthyl und Wasser. Was aber wesentlich ist und besonders von Berthelot und Péan de St. Gille festgestellt wurde, ist, dafs diese Umwandlung nicht bis zum vollständigen Aufbrauch, entsprechend der Gleichung:

$$C_2H_4O_2 + C_2H_6O = C_2H_3O_2\,(C_2H_5) + H_2O$$

fortschreitet, sondern halt macht, nachdem etwa zwei Drittel dieser Umwandlung sich vollzogen haben. Nehmen Sie also 60 g Essigsäure und 46 g Alkohol, so entsteht nicht der theoretische Betrag 88 g essigsaures Athyl, sondern 59. Die Ursache ist bekanntlich darin gefunden, dafs Wasser auf essigsaures Äthyl in entgegengesetztem Sinne einwirkt, und so läfst sich der umschriebene Grenzzustand ebenfalls erhalten beim Ausgehen von 88 g essigsaurem Äthyl und 18 g Wasser. Der scheinbaren Ruhe im Endzustand liegen also zwei entgegengesetzte Vorgänge zu Grunde, welche mit gleicher Geschwindigkeit stattfinden, und das Symbol:

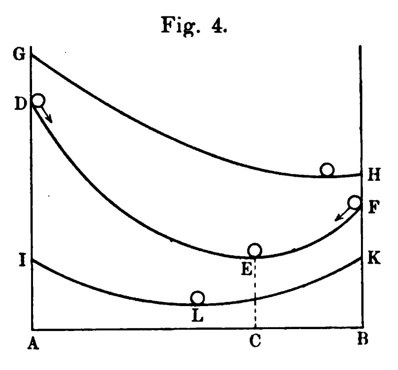
$$C_2H_4O_2 + C_2H_6O \rightleftarrows 2\,C_2H_3O_2\,(C_2H_5) + 2\,H_2O$$

bringt diesen Endzustand zum Ausdruck unter gleichzeitiger Angabe der relativen Mengenverhältnisse. Vielleicht ist es gut, noch ein zweites Bild zu gebrauchen.

Wir denken uns durch eine Fig. 4 (a. f. S.) die Änderung der Zusammensetzung von links nach rechts angegeben, etwa so, dafs *A* der Mischung von Säure und Alkohol, *B* derjenigen von

Ester und Wasser entspricht; auf zwei Drittel von A bei C ist also die in Gleichgewicht befindliche Mischung beider Systeme gegeben. Die chemische Umwandlung soll nun durch eine rollende Kugel angegeben sein, welche sich *DEF* entlang bewegen kann und im tiefsten Punkt *E* die Ruhelage findet. Der Esterbildung entspricht dann die Bewegung entlang *DE*, der umgekehrten, bekanntlich der Verseifung, diejenige entlang *FE*. Nur mufs, um das Bild den Thatsachen näher zu bringen, beigefügt werden, dafs die Kugel keine Trägheit hat, also in *E* nicht mit der Maximalgeschwindigkeit anlangt und weiter geht, sondern sich allmählich langsamer bewegt, um in *E* zur Ruhe zu kommen.

Fig. 4.



Zu diesem Diagramm gehören nun auch die scheinbar totalen Reaktionen, denn allmählich hat sich herausgestellt, dafs auch hier eine Grenze besteht, nur liegt dieselbe, wie die Curve *GH* andeuten mag, so weit nach einer Seite, dafs nur feinere Hülfsmittel das teilweise Unverändertbleiben des einen Systems nachweisen können. Die Auffassungen haben sich also in dieser Hinsicht gründlich geändert: indem früher die Gleichgewichtsreaktionen ziemlich die Ausnahmen zu bilden schienen, liegen jetzt alle Gründe vor, um, wenigstens falls es sich um homogene Mischungen von sich verwandelnden Systemen handelt, also auch in Lösungen, das Gleichgewicht als wesentlich, die totale Umwandlung als scheinbar zu betrachten.

Nun können wir aber einen Schritt weiter gehen. Es läfst sich voraussagen, welche Reaktionen derart weit gehen, dafs die Existenz einer Grenze bei gewöhnlicher Temperatur dem Beobachter entgeht und sich erst bei hoher Temperatur durch ihre Verschiebung nach der Mitte zeigt; es sind dies die Reaktionen, welche von grofser Wärmeentwickelung begleitet sind, und so finden wir hier das früher erwähnte „Principe du travail maximum“ (S. 21) in

etwas veränderter Form wieder. Hierzu gehören also z. B. die bekannten unter Verbrennung oder Explosion erfolgenden Reaktionen.

Anders ist es bei kleiner Wärmeentwickelung und sehr schlagend ist in dieser Beziehung eine grofse Gruppe von Fällen, wo diese Wärmeentwickelung streng gleich Null ist, unabhängig von der Temperatur. Diese Reaktionen sind weniger auffallend, liegen auch etwas abseits, es sind die, wobei ein sogenannter optisch aktiver Körper, welcher das polarisierte Licht dreht, etwa rechts wie die gewöhnliche Weinsäure, sich verwandelt in die genau gleich zusammengesetzte, aber dem Bau nach Spiegelbildform, in casu die Linksweinsäure, die sich bekanntlich optisch genau umgekehrt verhält. Hier ist die Wärmeentwickelung beim Übergang absolut gleich Null, wie es die Identität der inneren Dimensionen in beiden Molekülen erwarten läfst. Hier liegt nun auch der Gleichgewichtszustand genau halbwegs, also weder auf der Seite der Rechts-, noch auf derjenigen der Linkssäure, sondern bei der inaktiven Mischung beider zu gleichen Teilen. Dies mag also in Fig. 4 die symmetrische Kurve *IK* ausdrücken mit der Kugel an tiefster Stelle in *L*.

Kehren wir jetzt zu der Enzymwirkung zurück und heben wir die Thatsache hervor, dafs die Reaktionen, welche durch dieselbe eingeleitet werden, durchweg von kleiner Wärmeentwickelung begleitet sind: die Verseifung, welche die Butter z. B. bei der Einwirkung unter Ranzigwerden erleidet, ist eine Reaktion, deren Wärmetönung dem Nullwert fast gleichkommt. Daraus geht dann aber fast mit Notwendigkeit hervor, dafs die betreffenden Reaktionen zu fafsbaren Gleichgewichtszuständen führen, nur könnte in Frage gestellt werden, ob nicht, gerade weil es sich um Enzyme handelt, dennoch totale Verwandlungen stattfinden. Da kommt nun aber unser Bild von Fig. 4 zu Hülfe: eine derartige Verschiebung des Gleichgewichts entspricht einer Bewegung der Kugel von tiefster Stelle herauf, also einer Arbeitsleistung, und diese ist ausgeschlossen, falls das Enzym wie ein Katalysator wesentlich ungeändert zu Tage tritt; auch eine unbedeutende Anderung resp. Abschwächung ändert hierin wenig,

da dieselbe nur einer unbedeutenden Arbeitsleistung oder Gleichgewichtsverschiebung entsprechen würde.

Von hier ab ist man nun zu einer überraschenden Konsequenz in Bezug auf Enzymwirkung gezwungen. Falls dieselbe die Gleichgewichtslage nicht zu verschieben vermag und falls diese Gleichgewichtslage merkbar vom Endzustand verschieden sein mufs, liegt die Notwendigkeit vor, dafs dort, wo die eine Reaktion beschleunigt resp. eingeleitet wird, auch eine entgegengesetzte Reaktion in derselben Weise beeinflufst wird. Einige Belege dieser Schlufsfolgerung sind schon vorhanden. Lemoine fand z. B., dafs die Bildung des Jodwasserstoffes aus Jod und Wasserstoff durch Platinschwamm beschleunigt wird, ohne dafs dabei der letztere Körper sich wesentlich verändert; dementsprechend wurde die Grenze der Umwandlung, welche merkbar vor totaler Verbindung sich zeigt, durch Platin nicht beeinflufst; die daraus hervorgehende notwendige Beschleunigung des Zerfalls von Jodwasserstoff unter dem Einflufs von Platin wurde dann in dritter Linie thatsächlich festgestellt. Und ganz neuerdings fand wiederum Baker, dafs sich Chlorammonium, wenn dasselbe vollkommen trocken ist, unzersetzt verflüchtigt und dafs auch vollkommen trockener Chlorwasserstoff sich nicht mit Ammoniak zu Chlorammonium verbindet. Eine Spur Feuchtigkeit aber, welche sofort die Chlorammoniumbildung in der Kälte einleitet, wirkt ganz ebenso auf die entgegengesetzte Reaktion und bewirkt in der Wärme den Zerfall.

Bei Enzymen ist allerdings die Sachlage verwickelter, weil bei den komplizierten organischen Verbindungen, um die es sich da handelt, so viele verschiedenartige Reaktionen möglich sind und also statt der entgegengesetzten Reaktion eine andere stattfinden kann. Wäre dies ausgeschlossen, so könnte man ganz allgemein behaupten, dafs die Enzyme im stande sein müfsten, die Körper aus den Bestandteilen aufzubauen, welche sie in diese Bestandteile spalten, und damit wäre ein sehr einfaches Mittel zur Synthese physiologisch höchst wichtiger Substanzen gegeben, da z. B. auch die Eiweifskörper unter Wirkung von Fermenten, wie Trypsin, in einfachere Verbindungen zerfallen und demnach Aussicht vorläge, dieselben mit Trypsin aus diesen Spaltungsprodukten aufzubauen.

Nehmen wir nunmehr das thatsächlich Erreichte. Eine erste Verwirklichung des oben Angeführten schien Hill erzielt zu haben, als er in seinen Arbeiten über „umkehrbare Hydrolyse" mitteilte [1]), dafs die Maltose, welche zwölf Atome Kohlenstoff im Molekül enthält und von einem in Hefe vorhandenen Enzym unter Bildung von Glukose gespalten wird, nach der Gleichung:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6$$

umgekehrt aus Glukose durch dasselbe Enzym entsteht. Allerdings hat sich nachher gezeigt, dass die so gebildete Zuckerart nicht Maltose, sondern, wenigstens der Hauptsache nach, die isomere Isomaltose [2]) ist. Die synthetische Wirkung des Enzyms wird dadurch jedoch nicht beanstandet, und diesem Falle schliefst sich ganz die jüngste Beobachtung von Emmerling [3]) an, wonach Amygdalin, das durch Emulsin, als Enzym oder Ferment, in Glukose, Bittermandelöl und Cyanwasserstoff gespalten wird:

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2\,H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6 + C_7H_6O + NCH$$

durch die Hefemaltose, welche auch Hill benutzte, aufgebaut werden kann aus dem Mandelsäurenitrilglukosid und Glukose:

$$C_{14}H_{17}NO_6 + C_6H_{12}O_6 = C_{20}H_{27}NO_{11} + H_2O.$$

Wiewohl damit offenbar nur die ersten Schritte gethan sind, liegt hier zweifelsohne ein sehr reiches Arbeitsgebiet vor, das vielleicht die synthetische organische Chemie bis zu den höchsten Zielen führt. Nicht nur dafs sich hier ungeahnte Möglichkeiten für den Aufbau derjenigen Körper bieten, welche im lebendigen Organismus eine so wichtige Rolle spielen, sondern auch dafs es sich hier um Vorgänge handelt, die der natürlichen Bildung der betreffenden Körper bedeutend näher kommen als die gewöhnlichen Synthesen, ja vielleicht damit identisch sind.

---

[1]) Journ. of the Chem. Soc. Trans. 1898, S. 634; Berl. Ber. 34, 1380. — [2]) Emmerling, Berl. Ber. 34, 600, 2206. — [3]) Daselbst, S. 3810.

Siebenter Vortrag.

Die physikalische Chemie und die Geologie.

Die letzten beiden Vorträge will ich der physikalischen Chemie in deren Beziehung zur Geologie widmen und dabei Arbeiten zusammenfassen, die mich in den letzten Jahren besonders in Vereinigung mit Herrn Meyerhoffer beschäftigt haben[1]).

Allgemein genommen kann man sagen, dafs bei der Bildung der Erdkruste zwei Vorgänge, die dem physikalisch-chemischen Gebiet angehören, eine Hauptrolle gespielt haben:

1. Die Abkühlung anfangs flüssiger Massen unter deren allmählicher Erstarrung.

2. Die Eintrocknung anfangs flüssiger Lösungen, ebenfalls unter allmählicher Bildung von festen Ausscheidungen.

In beiden Fällen handelt es sich um Verschiebungen von Gleichgewichtszuständen, zum Teil mehr physikalischer Natur, wie das allmähliche Erstarren und Auskrystallisieren; dann aber sind auch Verschiebungen der chemischen Gleichgewichtslage, besonders unter Einschlufs der Änderung von Konzentration und Temperatur zu berücksichtigen.

Um nun sofort einzugehen auf dasjenige, was uns beschäftigen wird, sei hervorgehoben, dafs die grofsen Einengungsvorgänge, welche geologisch wichtig sind, sich mit Meereswasser abspielten oder einer Salzlösung, die der Zusammensetzung nach mit dem-

---

[1]) Sitzungsberichte der Königl. preufs. Akademie der Wissenschaften von 1897 an.

selben sehr verwandt war. So haben sich in erster Linie die grofsen Salzlager gebildet, welche jetzt das wesentliche Material zur technischen Salzproduktion bieten. Handelt es sich dabei nur um Steinsalz oder Chlornatrium, d. h. enthielte Meereswasser keine Nebenbestandteile, so würde diese Einengungsfrage der Beleuchtung kaum bedürfen: das Wasser geht fort und das Salz bleibt zurück. Überaus wichtig jedoch ist, sowohl technisch wie mineralogisch und geologisch, dafs die Nebenbestandteile des Meereswassers, Magnesium, Kalium und Calcium, als Chloride und Sulfate, dann auch Borsäure, Kohlensäure, Brom, Eisen u. s. w. sich beteiligten und zum gröfseren Teil schliefslich anhäuften, um über das alte Steinsalz eine Mineralschicht zu bilden, wie sie sich bei Stafsfurt zeigt. Ursprünglich als wertlos beiseite gelegt und deshalb „Abraumsalze“ genannt, haben diese Salze eine technische Wichtigkeit erlangt, die diejenige des unteren Steinsalzes weit hinter sich läfst, und das darin zu beobachtende Neben-, Über- und Untereinandervorkommen einiger dreifsig Mineralien bietet ein Problem, das erst in neuester Zeit der Lösung näher gerückt werden konnte, da man erst jetzt über genügende Anhaltspunkte verfügt, um das Auskrystallisieren komplexer Lösungen allseitig überblicken zu können.

Um einen ungefähren Einblick in die Sachlage zu geben, sei erwähnt, dafs die schichtweisen Ablagerungen im grofsen und ganzen, von unten ab, in vier Regionen untergebracht werden können, wovon die beiden ersten nach einem darin vorhandenen Kalksalze Anhydrit- ($CaSO_4$) und Polyhalitregion $(CaSO_4)_2 MgSO_4 . K_2SO_4 . 2H_2O$ genannt werden. In beiden wechselt Steinsalz regelmäfsig mit dünnen Schnüren von Anhydrit (in den höheren Schichten Polyhalit) ab, welche gewöhnlich Jahresringe genannt werden, da deren Auftreten mit dem Wechsel der Jahreszeiten in Zusammenhang gebracht wird. Die oberen beiden Regionen führen den Namen nach einer darin enthaltenen Magnesiumverbindung und werden als Kieserit- ($SO_4Mg . H_2O$) und Karnallitregion ($MgCl_3K . 6 H_2O$) bezeichnet. Steinsalz ist ein stetiger Begleiter derselben, jedoch in allmählich abnehmendem Prozentsatz. Diese ziemlich regelmäfsigen Lagerungsverhältnisse

werden gewöhnlich als das Produkt der direkten Einengung von einer dem Meereswasser ähnlichen Salzlösung betrachtet und deshalb primär genannt; sekundär sind dann Produkte, die aus den obigen durch nachherige Umwandlung entstanden sind, zumal unter Einfluſs von Wasser, wie Sylvin (ClK) aus Karnallit, Kainit ($SO_4Mg . KCl . 3 H_2O$) aus diesem und Kieserit.

Diese Auffassung wurde zuerst experimentell weiter verfolgt durch den italienischen Chemiker Usiglio[1]), der in groſsem Maſsstabe Meereswasser einengte und als Ausscheidungsprodukte kohlensauren Kalk, Chlornatrium, Gips ($SO_4Ca . 2 H_2O$), Magnesiumsulfat mit resp. sieben und sechs Molekülen Wasser, Schönit ($SO_4Mg . SO_4K_2 . 6 H_2O$), Chlorkalium, Karnallit und Magnesiumchlorid feststellte. Sehr wesentliche Mineralglieder fehlten also, zumal Anhydrit, Polyhalit und Kieserit, nach welchen drei von den vier Regionen benannt wurden, und alsbald wird sich auch herausstellen, weshalb Versuche, wie die von Usiglio, im Resultat den natürlichen Vorgängen nur unvollständig entsprechen. Das Problem wurde deshalb in anderer Weise und allgemeiner aufgefaſst und die Frage gestellt: Was ist der Einfluſs nicht nur von der Zusammensetzung der Lösung, sondern auch von Temperatur, Druck und Zeit auf die Natur der gebildeten Ausscheidungen? An die Beantwortung dieser Frage können wir erst jetzt mit Erfolg herantreten.

In erster Linie will ich dann hervorheben, daſs ein öfters aufgestelltes Princip, welches ohne weiteres fast den Anschein der Selbstverständlichkeit hat und nach dem die Reihenfolge der Ausscheidungen der Reihenfolge der Löslichkeiten entspricht, derart, daſs das am meisten Lösliche zuletzt kommt, doch der strengen Gültigkeit entbehrt. Allerdings steht im groſsen und ganzen die Reihenfolge der natürlichen Regionen damit in Einklang und zuerst scheidet sich ein wenig lösliches Kalksalz als Anhydrit, dann dessen Kombination mit löslicheren Sulfaten als Polyhalit aus; danach das leicht lösliche Magnesiumsulfat allein als Kieserit, schlieſslich kommt erst der sehr lösliche Karnallit. Jedoch wäre es

---

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. 1849 (3) 27, 92 und 172.

offenbar ohne weiteres möglich, eine z. B. an Magnesiumsulfat so reiche und an Gips so arme Lösung herzustellen, dafs beim Einengen zuerst das löslichere Magnesiumsulfat kommt. Also spielt die Zusammensetzung der Lösung in der Reihenfolge der Ausscheidungen eine wichtige Rolle, während bei der Löslichkeit, die allerdings mit mafsgebend ist, noch zu berücksichtigen ist, dafs sie unter Einflufs anderer, in Lösung vorhandener Körper mitunter stark verändert werden kann.

Betrachten wir zunächst diese zwei Faktoren, Zusammensetzung der Lösung und Löslichkeit der darin vorhandenen Substanzen, und beschränken wir den Einflufs von Temperatur, Druck und Zeit dadurch, dafs wir bei der bestimmten Temperatur von 25°, bei Atmosphärendruck und in gewöhnlicher Laboratoriumsweise krystallisieren; wir schliefsen uns dann dem Versuche von Usiglio am meisten an, wollen aber das Problem der Einengung allgemein nehmen. Meereswassereinengung geht dann daraus als spezieller Fall hervor, falls wir bei der allgemeinen Untersuchung die Bestandteile des Meereswassers in erster Linie berücksichtigen.

Unter diesen Bestandteilen spielt bekanntlich der Menge nach Chlornatrium die Hauptrolle; in zweiter Linie kommen dann die Chloride und Sulfate von Magnesium und Kalium; drittens die Kalksalze und darauf wollen wir uns beschränken. Um dann ein klares Bild von der Zusammensetzung des Meereswassers zu geben, sei das Verhältnis der Bestandteile mitgeteilt, das, mit Ausschlufs der Kalksalze, merkwürdigerweise über die ganze Erde gleich ist und in Molekülen folgendem entspricht:

$$100\ NaCl\quad 2{,}2\ KCl\quad 7{,}8\ MgCl_2\quad 3{,}8\ MgSO_4.$$

Entwickeln wir jetzt die Gesetze des Auskrystallisierens schrittweise, indem wir allmählich die Zahl der gelösten Substanzen steigern:

Ist ein einziges Salz vorhanden, so liegt die Sache einfach genug; beim Einengen tritt Sättigung ein und das betreffende Salz scheidet sich aus, bis alles eingetrocknet ist. Sobald jedoch zwei Salze vorhanden sind, kommt schon die Frage: Welches krystallisiert zuerst und wann kommt das zweite?

Wir wollen diese Frage für Chlorkalium und Chlornatrium (bei 25°) beantworten. Zu überlegen ist dann nur, dafs, falls die Lösung z. B. so viel Chlorkalium enthält, dafs dieses Salz sich zuerst ausscheidet, bei weiterem Einengen der Gehalt an Chlornatrium allmählich ansteigen mufs, bis auch dieses Salz in festem Zustande erscheint; von diesem Augenblick an behält die Lösung ihre Zusammensetzung bei, vermindert sich nur der Menge nach und beide Salze scheiden sich bis zum völligen Eintrocknen aus. Zu derselben Endlösung gelangt man offenbar, wenn man von der entgegengesetzten Seite ausgeht, also bei genügendem Überschufs an Chlornatrium. Die ganze Sachlage ist somit von vornherein gegeben, falls man diese an beiden Salzen gesättigte Endlösung kennt; derselben entspricht für 25°, wie aus der Analyse einer mit beiden Salzen im Überschufs lange genug gerührten Lösung hervorgeht, die Formel:

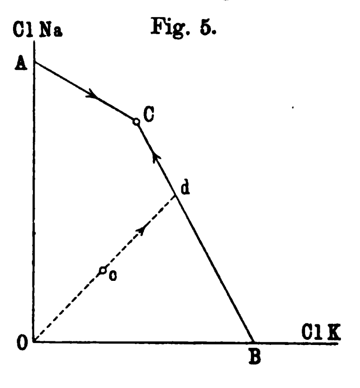


Fig. 5.

$$1000\ H_2O\ 89\ NaCl\ 39\ KCl \qquad (C\ \text{Fig. 5}),$$

so dafs Lösungen, welche Chlornatrium zu Chlorkalium in einem stärkeren Verhältnis als $89 \,.\, 58^1/_2 : 39 \,.\, 74^1/_2$ enthalten, zuerst Chlornatrium ausscheiden werden; im umgekehrten Falle tritt zuerst Chlorkalium auf.

Hier liegen also die Verhältnisse noch einfach; damit dieselben diese Durchsichtigkeit bei Übertragung auf kompliziertere Fälle beibehalten, seien sie graphisch dargestellt in Fig. 5, unter Beifügung der Löslichkeit von Chlornatrium, gegeben durch die Zusammensetzung:

$$1000\ H_2O\ 111\ NaCl \qquad (A\ \text{Fig. 5})$$

und von Chlorkalium:

$$1000\ H_2O\ 88\ KCl \qquad (B\ \text{Fig. 5}).$$

Tragen wir, von O ausgehend, die Chlornatriummenge vertikal, die Chlorkaliummenge nach rechts auf, so entsprechen den

obigen Daten drei Punkte, der Reihenfolge nach C, A und B. Verbinden wir nunmehr A und B mit C, so entspricht AC Sättigung an Chlornatrium bei steigendem Gehalt an Chlorkalium, BC Sättigung an Chlorkalium bei steigendem Gehalt an Chlornatrium. Sehr leicht sieht man nun, was beim Einengen irgend einer Lösung stattfindet; dieselbe sei ungesättigt und entspreche also einem Punkte c innerhalb $OACB$, dessen Lage durch die Menge der betreffenden Chloride gegeben ist. Wird nun eingeengt, so ändert sich das Mengenverhältnis der Chloride nicht, wohl aber steigt der auf 1000 H_2O umgerechnete Betrag an; dies entspricht einer Bewegung, die sich in gerader Linie von c ausgehend von O entfernt, also cd entlang in der Pfeilrichtung. Das Anstofsen in BC bei d bedeutet den Anfang der Chlorkaliumausscheidung, damit Richtungsänderung in der Bewegung, welche die Erscheinungen abspiegelt und nunmehr auf C zugewendet ist, resp. sich von B in der Pfeilrichtung entfernt, bis in C die gleichzeitige Ausscheidung beider Salze anfängt und unter vollständigem Eintrocknen zum Abschlufs kommt. Dasselbe ist dort mit jeder Lösung schliefslich der Fall und so wollen wir C den Krystallisationsendpunkt nennen.

Wir müssen dieser graphischen Darstellung nun noch den Hauptsatz entnehmen, auf den sich schliefslich auch in den kompliziertesten Fällen der Krystallisationsvorgang gründen wird. In Worten kommt derselbe darauf hinaus, dafs die Lösung sich beim Auskrystallisieren in ihrer Zusammensetzung immer mehr von derjenigen entfernt, welche nur das Auskrystallisierende enthält und daran gesättigt ist. Ganz klar erhellt dasselbe, falls man das Umgekehrte desjenigen thut, was beim Krystallisieren unter Einengung geschieht, also Wasser und das sich ausscheidende Salz zusetzt; die Lösung wird dann offenbar mehr und mehr zu einer gesättigten Lösung dieses Salzes allein, indem die anderen Bestandteile, was sie auch immer sein mögen, im Verhältnis zu diesem Salz allmählich zum Verschwinden kommen.

Von diesem Satz sehen wir nun in der graphischen Darstellung der Fig. 5 vier Anwendungen. Scheidet sich Chlorkalium auf BC aus, so entfernt man sich von dem Punkte B, in dem

Sättigung an Chlorkalium besteht; scheidet sich Chlornatrium auf *A C* aus, so entfernt man sich von dem Punkte *A*, in dem Sättigung an Chlornatrium besteht; scheiden sich beide in *C* aus, so bleibt man in *C*, da man sich weder nach *A* noch nach *B* hinbewegen kann und anderes ausgeschlossen ist; scheidet sich in *c* nichts aus, so entfernt man sich von dem Punkte *O*, in dem die Lösung eben nichts enthält. Dies alles erscheint hier selbstverständlich, wird aber später eine wertvolle Anweisung geben. Wir schreiten deshalb nunmehr zu einem verwickelteren Fall.

Bleiben wir bei den Meereswassersalzen und sehen wir uns die Zusammensetzung des Meereswassers an, umgerechnet auf 100 Moleküle Chlornatrium:

$$100\ NaCl\quad 2{,}2\ KCl\quad 7{,}8\ MgCl_2\quad 3{,}8\ MgSO_4,$$

so könnten wir jetzt der Kombination Chlornatrium und Chlorkalium ein drittes Salz, z. B. Magnesiumchlorid, beifügen. Wir kommen jedoch schneller zum Ziel, wenn wir zunächst die Salze Chlorkalium, Magnesiumchlorid und Magnesiumsulfat berücksichtigen und erst nachher das immer überschüssig vorhandene Chlornatrium mit in Betracht ziehen.

Wenn wir systematisch einteilen, so haben wir zuerst die Kombination Chlorkalium und Chlormagnesium, also eine Kombination mit gemeinsamer Säure, dann diejenige von Magnesiumchlorid und -sulfat mit gemeinsamer Base. Dann aber ist auch, falls man das Problem allgemein stellt, das oben nicht angeführte Kaliumsulfat zu berücksichtigen, das ja aus Kaliumchlorid und Magnesiumsulfat entstehen kann. Die dritte Kombination ist somit Magnesium- und Kaliumsulfat mit gemeinsamer Säure, die letzte Kaliumsulfat und -chlorid mit gemeinsamer Base.

Wir wollen nun in der Tabelle auf der folgenden Seite die Löslichkeitsdaten anführen, die als Grundlage zur graphischen Darstellung für diesen Cyklus notwendig sind; wir führen dabei die verschiedenen Salze in äquivalenten Mengen an, also das Chlorkalium in Doppelmolekülen.

Die graphische Eintragung des ganzen Materials erleichtert den Überblick bedeutend. Wir können die rechtwinkeligen Achsen

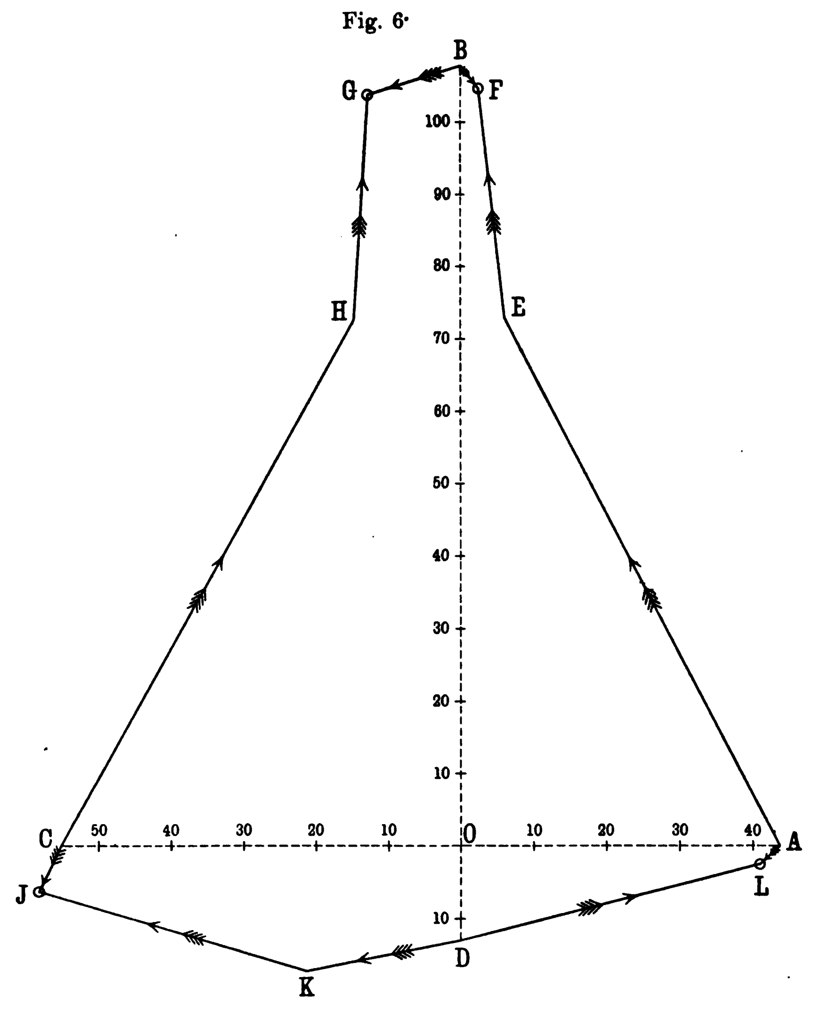
Sättigung mit	Auf 1000 Mol. H_2O in Mol.			
	K_2Cl_2	$MgCl_2$	$MgSO_4$	K_2SO_4
A. Chlorkalium	44	—	—	—
E. Chlorkalium und Carnallit . .	5½	72½	—	—
F. Magnesiumchlorid u. Carnallit	1	105	—	—
B. Magnesiumchlorid	—	108	—	—
G. Magnesiumchlorid und $MgSO_4 . 6H_2O$	—	104	14	—
H. $MgSO_4 . 7H_2O$ u. $MgSO_4 . 6H_2O$	—	73	15	—
C. $MgSO_4 . 7H_2O$	—	—	55	—
J. $MgSO_4 . 7H_2O$ und Schönit . .	—	—	58½	5½
K. Kaliumsulfat und Schönit . .	—	—	22	16
D. Kaliumsulfat	—	—	—	12
L. Kaliumsulfat und Chlorkalium	42	—	—	1½

in der Zeichenebene beibehalten und von ihrem Schnittpunkte *O* in Fig. 6 in den vier Richtungen *A*, *B*, *C* und *D* die vier Einzelsalze Chlorkalium, Chlormagnesium, Magnesiumsulfat und Kaliumsulfat auftragen; in die zwischenliegenden Quadranten kommen dann die vier paarweisen Kombinationen. Wir haben also schliefslich viermal eine der Fig. 5 ähnliche Darstellungsweise benutzt, die sich allerdings in drei Quadranten durch die Existenz einer Zwischenverbindung etwas komplizierter gestaltet: während zwischen *A*, Sättigung an Chlorkalium, und *D*, Sättigung an Kaliumsulfat, nur die Sättigung an beiden in *L* zu berücksichtigen ist, tritt zwischen *A* und *B* der Carnallit, $MgCl_2 . KCl . 6 H_2O$, auf und so sind zwei Bestimmungen erforderlich, welche als *E* und *F* eingetragen sind und der Sättigung an Carnallit einerseits und Chlorkalium oder Chlormagnesium andererseits entsprechen. So tritt zwischen *B* und *C*, in *GH*, das Magnesiumsulfat mit sechs Molekülen Wasser auf; zwischen *C* und *D*, in *JK* der Schönit $(SO_4)_2 MgK_2 . 6 H_2O$. Der Krystallisationsgang läfst sich jedoch unter Anwendung des früheren Prinzips ebenso leicht ersehen und ist durch die Pfeilrichtungen in Fig. 6 angegeben, welche in jedem Quadrant auf die Krystallisationsendpunkte *F*, *G*, *J* und *L* hinzielen.

Hiermit ist jedoch nur ein Teil der gesamten Möglichkeiten

berücksichtigt, denn diejenigen Lösungen fehlen, welche gleichzeitig Chlor, Schwefelsäure, Kalium und Magnesium enthalten. Wie bei der experimentellen Behandlung hierbei vorgegangen

Fig. 6.



wird, möge ein bestimmter Fall zeigen. Gehen wir z. B. von dem Punkte *L* in Fig. 6 aus, in welchem gleichzeitig Sättigung an Chlorkalium und Kaliumsulfat besteht. Indem wir immer bei 25° arbeiten und dafür Sorge tragen, daſs diese beiden Kalium-

salze im Überschufs mit der Lösung in Berührung sind, fügen wir Magnesium in Form von Chlorid oder Sulfat zu. Die Lösung reichert sich dann an Magnesium an, bleibt aber immer an Kaliumsulfat und -chlorid gesättigt, bis schliefslich die Fähigkeit zur Aufnahme von Magnesium erschöpft ist und ein festes Magnesiumsalz sich ausscheidet; dasselbe ist im gegebenen Fall Schönit $(SO_4)_2MgK_2 . 6 H_2O$. Von jetzt an hat weiterer Zusatz von Magnesiumsalz keine weitere Aufnahme, sondern nur Vermehrung dieser Schönitmenge zur Folge, und die Lösung behält ihre Zusammensetzung bei, indem sie an Kaliumsulfat und -chlorid gesättigt ist und bleibt; dieser Zusammensetzung entspricht, wie wiederum durch Analyse einer Lösung, die bei 25° in sichtlicher Berührung mit den drei Salzen war und bis zur konstanten Einstellung mit denselben gerührt wurde, ermittelt wurde:

$$1000\,H_2O \;\; 25\,K_2Cl_2 \;\; 11\,MgSO_4 \;\; 21\,MgCl_2.$$

Die Aufgabe beschränkt sich also schliefslich darauf, diese an drei Salzen gesättigten Lösungen aufzusuchen und zu analysieren. Von vornherein möglich sind deren sehr viele, bei Berücksichtigung der sieben Verbindungen, um die es sich wenigstens handelt, sogar $\frac{7.6.5}{1.2.3} = 35$. In Wirklichkeit bestehen jedoch nur wenige und bei systematischem Einengen der oben erhaltenen Lösung bei 25° unter jedesmaliger Entfernung der ausgeschiedenen Salze treten die sämtlichen verwirklichbaren Möglichkeiten zu Tage und beschränken sich noch weiter auf vier.

Nachdem sich Chlorkalium und Schönit ausgeschieden haben, tritt in erster Linie Magnesiumsulfat mit sieben Molekülen als drittes Salz auf; nach Entfernung der Ausscheidung kommen nunmehr Magnesiumsulfat und Chlorkalium, zu denen sich dann schliefslich Magnesiumsulfat mit sechs Molekülen Wasser wiederum als drittes Salz gesellt; von nun an ist es letzteres mit Chlorkalium, bis als drittes Carnallit erscheint; dann folgen dies und Magnesiumsulfat, dieses mit sechs Molekülen Wasser, bis zuletzt Magnesiumchlorid hinzukommt und nunmehr die Lösung ganz eintrocknet unter Bildung der letztgenannten drei Körper.

Wir wollen die diesbezüglichen Resultate tabellarisch beifügen

Sättigung mit	Auf 1000 Mol. H_2O in Mol.		
	K_2Cl_2	$MgCl_2$	$MgSO_4$
M. Chlorkalium, Kaliumsulfat, Schönit . . .	25	21	11
N. Chlorkalium, $MgSO_4.7H_2O$, Schönit . .	9	55	16
P. Chlorkalium, $MgSO_4.7H_2O$, $MgSO_4.6H_2O$	8	62	15
Q. Chlorkalium, Carnallit, $MgSO_4.6H_2O$ . .	$4^1/_2$	70	$13^1/_2$
R. Chlormagnesium, Carnallit, $MgSO_4.6H_2O$	2	99	12

Es bleibt uns noch übrig, diese Zahlen graphisch einzutragen, um einen allseitigen Einblick in den Krystallisationsgang zu haben.

Für die graphische Darstellung brauchen wir offenbar der dritten Zahlenreihe entsprechend eine neue Achse und wollen dieselbe als eine Vertikale in *O* auf unserem früheren Achsensystem der Fig. 6 errichten und auf ihr die Molekülsumme abmessen. Im Modell läfst sich dies bequem durch ein Brett mit vertikalen Nadeln darstellen, die an geeigneten Stellen angebracht sind und deren Länge der Molekülsumme entspricht. Eine horizontale Projektion dieses Modells bietet die Fig. 7 (a. f. S.), deren Umrandung offenbar mit Fig. 6 zusammenfällt. Die obigen Daten sind durch Punkte *M*, *N*, *P*, *Q* und *R* eingetragen [1]) und dann ist jedes Punktpaar, das sich auf Sättigung mit denselben zwei Salzen bezieht, durch Linien verbunden, so die Punkte *M* und *L*, in denen Sättigung an Kaliumsulfat und -chlorid besteht.

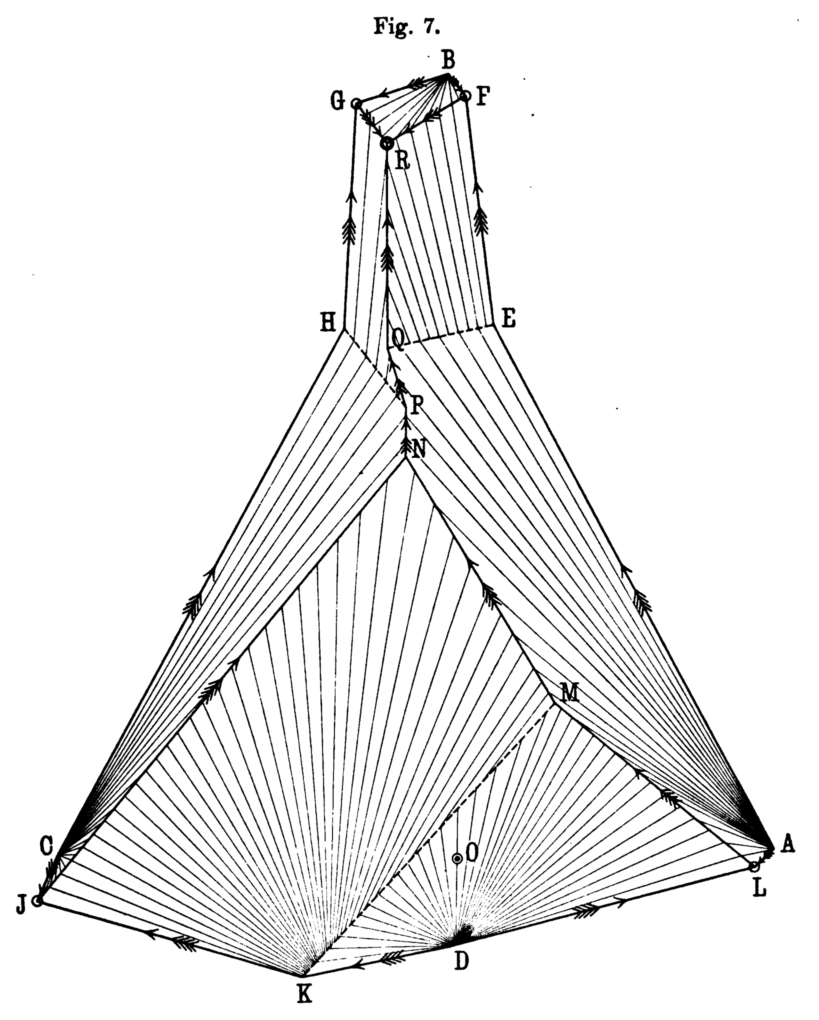
Diese Linien zerlegen die Figur in Felder, deren jedes der Sättigung an einem bestimmten Salze entspricht, wie:

EQPNMLA . . . . an Chlorkalium,
EQRF . . . . „ Carnallit,
FRGB . . . . „ Chlormagnesium,
RGHPQ . . . . „ $SO_4Mg.6H_2O$,
PHCJN . . . . „ $SO_4Mg.7H_2O$,
JKMN . . . . „ Schönit und
KMLD . . . . „ Kaliumsulfat.

[1]) Es sei bemerkt, dafs diese Darstellungsweise unbeeinflufst ist von der Art, worin man sich die Salze in Lösung denkt, ob z. B. als K_2Cl_2 und $MgSO_4$ oder als $MgCl_2$ und K_2SO_4.

Der Krystallisationsvorgang ist auf jedem Felde angegeben durch Linien, welche sich von dem Punkte entfernen, der Sättigung an dem betreffenden Körper allein darstellt. So gehen diese Linien auf dem Chlorkaliumfeld z. B. von *A* aus u. s. w.

Fig. 7.



Wenden wir dies auf einen bestimmten Fall an und nehmen wir eine Lösung, die ein Grammmolekül Magnesiumchlorid und ebenso ein Grammmolekül Kaliumsulfat enthält. Das erste Ein-

engen ohne Ausscheidung entspricht der Entfernung vom Achsenursprung *O* im vertikalen Sinne, bis das darüber befindliche Feld, also das Kaliumsulfatfeld, erreicht ist. Kaliumsulfat scheidet sich aus, was sich thatsächlich zeigte und nunmehr einer Bewegung von *D* abwärts entspricht, bis die Grenze *KM* erreicht wird, wo Schönitausscheidung erwartet wird, was auch stattfand. Werden die auskrystallisierten Salze immer fortgenommen, so erfolgt jetzt Schönitausscheidung unter Bewegung über das Schönitfeld im Sinne der dort gezogenen Linien, bis *MN* erreicht wird, was anfangende Chlorkaliumausscheidung bedeutet, die sich ebenfalls zeigte. Jetzt zeigt der Verlauf der beiderseitigen Krystallisationswege an, dafs man beim weiteren Einengen auf *MN* bleibt [1]), bis *N* unter Magnesiumsulfatausscheidung erreicht wird u. s. w. Nun läfst sich aber auch die ausgeschiedene Menge beim Anlangen in einem Punkt, der einer bekannten Zusammensetzung entspricht, berechnen und stimmte mit dem in mehrfacher Weise durchgeführten Versuch vollständig überein, so dafs Fig. 7 als Grundlage des ganzen Krystallisationsganges benutzt werden kann.

---

[1]) Deshalb sind Grenzlinien wie *MN* als Krystallisationsbahnen bezeichnet; es giebt deren vier, ausgehend von den Endpunkten *L*, *J*, *G*, *F*; alle treffen zusammen im gemeinschaftlichen Endpunkt *R*.

Achter Vortrag.

Die physikalische Chemie und die Geologie.

(Fortsetzung.)

Nachdem einmal die Anwendung des Krystallisationsprinzips durchgeführt ist, lassen sich die Verbindungen, die sonst noch bei der natürlichen Salzbildung zu berücksichtigen sind, leicht einschalten. Es sind dies das Chlornatrium und die Kalksalze.

Wir wollen diesbezüglich nicht auf Einzelheiten eingehen und nur erwähnen, dafs sich ein der Fig. 7 entsprechendes Schema feststellen läfst und festgestellt ist, und zwar immer für die Temperatur von 25° und für den Fall, dafs in allen Lösungen Sättigung an Chlornatrium besteht, was den natürlichen Verhältnissen durchweg entspricht. Was die Kalksalze anbetrifft, so ändern sie bei ihrer geringen Löslichkeit die Zusammensetzung dieser Lösungen unwesentlich und es ist nur festzustellen, aus welchen Lösungen das Calcium als Gips $CaSO_4 . 2H_2O$, als Anhydrit $CaSO_4$, als Syngenit $CaSO_4 . K_2SO_4 . H_2O$ oder in anderer Form sich ausscheidet.

Was ich nun aber in diesem zweiten der Geologie gewidmeten Vortrage hervorheben möchte, das ist die Rolle der Zeit, der Temperatur und des Druckes, welche in der Reihenfolge, in welcher sie hier angeführt wurden, von Wichtigkeit sind.

Die Hauptrolle spielt die Zeit und gerade ihr Einflufs ist im La-

boratoriumsversuche am schwierigsten festzustellen. Bei den direkten Krystallisationsversuchen mit Meereswasser, wie sie Usiglio durchführte, ist offenbar mit der Zeit am wenigsten gerechnet worden, und in dieser Weise den geologischen Vorgängen näher zu treten, ist wegen Zeitmangels wohl kaum möglich. Die hier eingeführte Behandlungsweise erlaubt jedoch mehr. Anfangs allerdings schlofs sie sich in den Resultaten denjenigen Usiglios im wesentlichen an. Bei weiterer Durchführung jedoch tauchten nacheinander Verbindungen auf, deren Erscheinen sich beim Krystallisieren in gewöhnlicher Weise in unerwartet hohem Mafse verzögert. Solche Verzögerungen sind Ihnen bekannt in den sogenannten übersättigten Lösungen, von Glaubersalz z. B. Derartige Übersättigungen sind jedoch leicht zu beseitigen durch Eintragen des betreffenden Körpers, an dem Übersättigung vorliegt, hier also Glaubersalz, und so haben wir auch unsere gesättigten Lösungen immer durch längeres Rühren mit den Salzen, an denen Sättigung verlangt wurde, hergestellt und dann noch eine filtrierte Probe mit wohlausgebildeten Krystallen derselben Salze zusammengebracht, um über die Sättigung wohl orientiert zu sein. Dabei war alles eine Frage von Stunden, höchstens Tagen, bis sich ganz unerwartet zeigte, dafs einige Verbindungen, die sich in den untersuchten Lösungen bei 25° bilden können, dennoch ganz und gar ausgeblieben waren. Es sind dies, von den Kalksalzen abgesehen, Leonit $(SO_4)_2MgK_2 . 4H_2O$, Kainit $SO_4Mg . KCl . 3H_2O$ und Kieserit $SO_4Mg . H_2O$. Auch sehr langsames Krystallisieren unter Zusatz der Verbindungen als solcher hebt für diese Körper die Übersättigung nicht auf.

Gerade hier zeigt sich nun die Überlegenheit der neuen Behandlungsweise, indem sie auf direkte Krystallisationsversuche nicht angewiesen ist, sondern durch Feststellung von verhältnismäfsig wenigen Löslichkeitsdaten den ganzen Krystallisationsgang qualitativ und quantitativ zu verfolgen erlaubt, und diese Daten lassen sich, trotz der Verzögerung, für die obigen Körper erhalten, nur ist bei den Rührversuchen jetzt mit Wochen zu rechnen.

Führen wir in erster Linie die so erhaltenen Daten vor:

Sättigung an Chlornatrium und	auf 1000 Mol. H_2O in Mol.				
	Na_2Cl_2	K_2Cl_2	$MgCl_2$	$MgSO_4$	Na_2SO_4
O. —	$55^1/_2$	—	—	—	—
A. $MgCl_2 . 6H_2O$	$2^1/_2$	—	103	—	—
B. KCl	$44^1/_2$	$19^1/_2$	—	—	—
C. Na_2SO_4	51	—	—	—	$12^1/_2$
D. $MgCl_2 . 6H_2O$, Carnallit	1	$^1/_2$	$103^1/_2$	—	—
E. KCl, Carnallit	2	$5^1/_2$	$70^1/_2$	—	—
F. KCl, Glaserit	44	20	—	—	$4^1/_2$
G. Na_2SO_4, Glaserit	$44^1/_2$	$10^1/_2$	—	—	$14^1/_2$
H. Na_2SO_4, Astrakanit	46	—	—	$16^1/_2$	3
I. $MgSO_4 . 7H_2O$, Astrakanit	26	—	7	34	—
J. $MgSO_4 . 7H_2O$, $MgSO_4 . 6H_2O$	4	—	$67^1/_2$	12	—
K. $MgSO_4 . 6H_2O$, Kieserit	$2^1/_2$	—	79	$9^1/_2$	—
L. Kieserit, $MgCl_2 . 6H_2O$	1	—	102	5	—
M. KCl, Glaserit, Schönit	23	14	$21^1/_2$	14	—
N. KCl, Schönit, Leonit	14	11	37	$14^1/_2$	—
P. KCl, Leonit, Kainit	9	$9^1/_2$	47	$14^1/_2$	—
Q. KCl, Kainit, Carnallit	$2^1/_2$	6	68	5	—
R. Carnallit, Kainit, Kieserit	$^1/_2$	1	$85^1/_2$	8	—
S. Na_2SO_4, Glaserit, Astrakanit	42	8	—	16	6
T. Glaserit, Astrakanit, Schönit	$27^1/_2$	$10^1/_2$	$16^1/_2$	$18^1/_2$	—
U. Leonit, Astrakanit, Schönit	22	$10^1/_2$	23	19	—
V. Leonit, Astrakanit, $MgSO_4 . 7H_2O$	$10^1/_2$	$7^1/_2$	42	19	—
W. Leonit, Kainit, $MgSO_4 . 7H_2O$	9	$7^1/_2$	45	$19^1/_2$	—
X. $MgSO_4 . 6H_2O$, Kainit, $MgSO_4 . 7H_2O$	$3^1/_2$	4	$65^1/_2$	13	—
Y. $MgSO_4 . 6H_2O$, Kainit, Kieserit	$1^1/_2$	2	77	10	—
Z. Carnallit, $MgCl_2 . 6H_2O$, Kieserit	0	$^1/_2$	100	5	—

Diese Daten lassen sich ganz in der früheren Weise durch ein Modell wiedergeben, dessen Projektion die Fig. 8 zeigt. Die Grundlage ist insofern verschieden, als das Chlornatrium im Modell nicht berücksichtigt wird, während sich das Natriumsulfat, entsprechend der Gleichung:

$$Na_2SO_4 = Na_2Cl_2 + SO_4Mg - MgCl_2$$

an der Molekularsumme nicht beteiligt und an einer Achse *OC* abzumessen ist, die den Winkel *DOB* halbiert. Die Felder beziehen sich auf die nachfolgenden Körper:

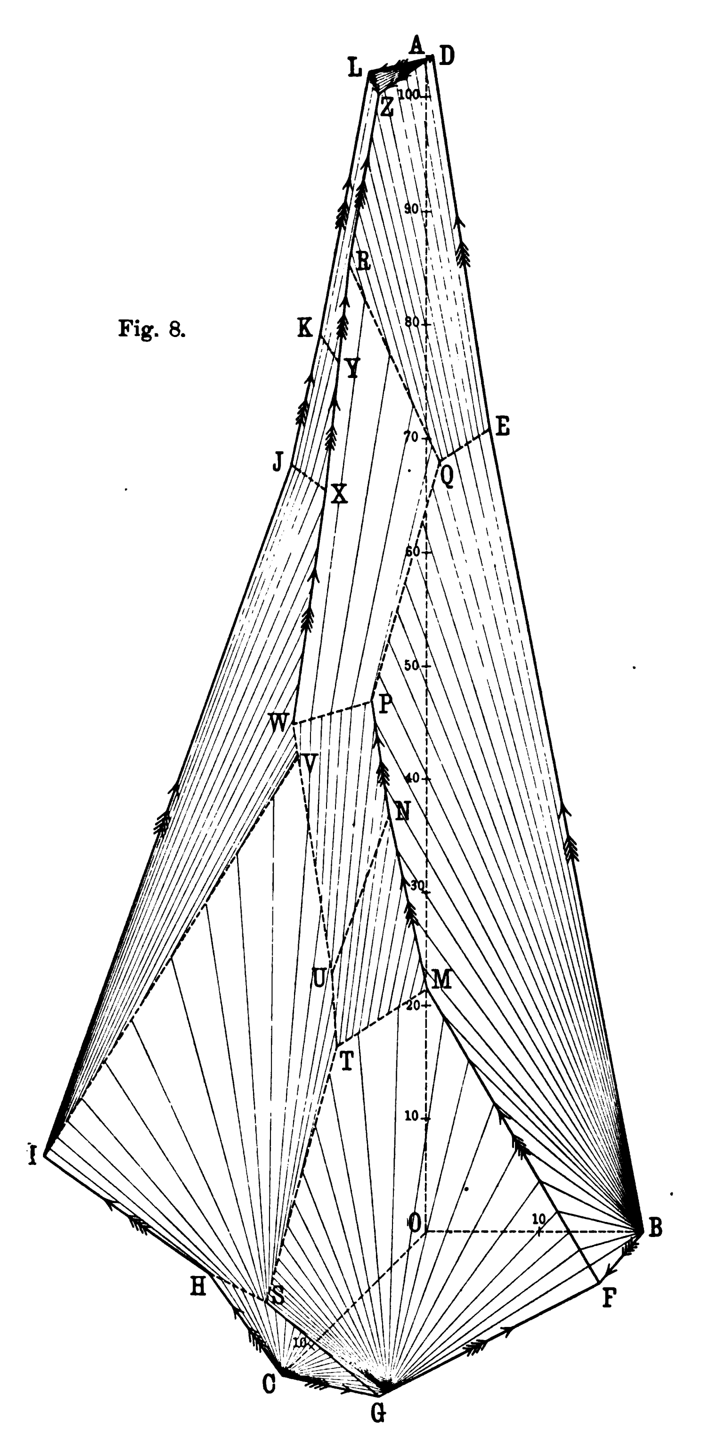

A
D
L
Z
R
K
Y
E
J
Q
X
P
W
V
N
U
M
T
I
O
B
H
S
F
C
G
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
10
10

Fig. 8.

Feld	Formel	Mineralogische Bezeichnung
1. *ALZD*	$MgCl_2 . 6H_2O$	Bischofit
2. *BFMNPQE*	KCl	Sylvin
3. *CGSH*	Na_2SO_4	Thenardit
4. *DZRQE*	$MgCl_3K . 6H_2O$	Carnallit
5. *FMTSG*	$K_3Na(SO_4)_2$	Glaserit
6. *SHIVUT*	$Na_2Mg(SO_4)_2 4H_2O$	Astrakanit
7. *JXWVI*	$MgSO_4 . 7H_2O$	Reichardtit
8. *JXYK*	$MgSO_4 . 6H_2O$	Nicht gefunden
9. *KYRZL*	$MgSO_4 . H_2O$	Kieserit
10. *TUNM*	$K_2Mg(SO_4)_2 6H_2O$	Schönit
11. *NUVWP*	$K_2Mg(SO_4)_2 4H_2O$	Leonit
12. *PWXYRQ*	$SO_4Mg . KCl . 3H_2O$	Kainit

und der Krystallisationsgang ist an Hand des früheren Prinzips entwickelt.

In zweiter Linie kommt der Temperatureinfluſs. Die Temperatur beeinfluſst bekanntlich im allgemeinen die Löslichkeit und wird also das sich auf 25° beziehende Diagramm ändern. Wichtig ist dabei für diesen Zweck, zu ermitteln, was man geologisch davon zu sehen bekommt. Am meisten charakteristisch ist wohl das Neuauftreten von Mineralien, die sich bei 25° noch nicht bilden; dann folgt das Neuauftreten von Mineralkombinationen, schlieſslich das Verschwinden einiger Mineralvorkommnisse.

Von neuauftretenden Körpern bei Temperaturen oberhalb 25° seien zwei Beispiele angeführt. Unter den Chloriden und Sulfaten von Kalium, Magnesium und Natrium fehlen nämlich bei 25° von den bis jetzt bekannten Mineralien nur zwei, Langbeinit $(SO_4)_3 Mg_2 K_2$ und Loeweït $(SO_4)_2 Mg Na_2 . 2 H_2O$. Ihr Ausbleiben ist nicht eine Folge von Verzögerung, denn in den Lösungen, in denen sie sich bei 25° am ersten bilden würden, zerfallen sie unter Aufnahme von Wasser und wird der Langbeinit zu einer Mischung von Magnesiumsulfat und Leonit, nach der Gleichung:

$$(SO_4)_3 Mg_2 K_2 + 11 H_2O = SO_4 Mg . 7 H_2O + (SO_4)_2 Mg K_2 . 4 H_2O,$$

der Loeweït zu Astrakanit:

$$(SO_4)_2 Mg Na_2 . 2 H_2O + 2 H_2O = (SO_4)_2 Mg Na_2 . 4 H_2O.$$

Damit ist gleichzeitig eine Andeutung für die Bestimmung der Temperatur gegeben, bei der die genannten Körper sich bilden. Man hat nur die Produkte der Hydratation in Berührung mit derjenigen Lösung zu erwärmen, welche daran gesättigt ist und am stärksten wasserentziehend wirkt. Dies ist nun aber für Langbeinit die Lösung *W* der Fig. 8, in der die verlangte Sättigung an Magnesiumsulfat und Leonit besteht, und überdies der Kainit, in Bezug auf den ebenfalls Sättigung vorliegt, seine wasserentziehende Wirkung ausübt. In Berührung damit bildet sich dann auch Langbeinit oberhalb 37° aus den Hydratationsprodukten und wandelt sich unterhalb wieder in dieselben um. Das Vorkommen von Langbeinit in den Salzlagern weist also auf eine Bildungstemperatur oberhalb 37° hin. Eine ähnliche Grenze wurde für Loeweit bei 43° gefunden.

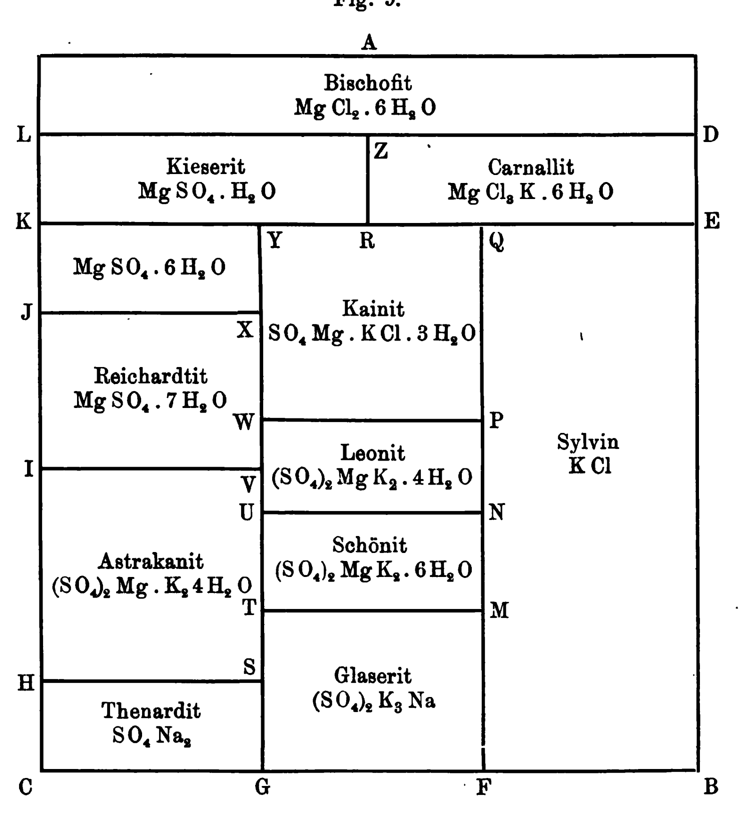
Betrachten wir nunmehr den zweiten Einfluſs der Temperatur, nämlich denjenigen auf das Nebeneinandervorkommen der Salzmineralien. Die Fig. 8 giebt dies für 25° an. Wir wollen dieselbe jedoch vereinfacht in Fig. 9 (a. f. S.) wiedergeben unter Beibehaltung sämtlicher Berührungslinien, aber Abänderung der Feldform zu Rechtecken. Wir sehen dann, daſs Glaserit z. B. neben Astrakanit vorkommen kann, nicht neben Bischofit und so enthält diese Figur eine groſse Anzahl von geologischen Schluſsfolgerungen.

Als ich nun bei einem diesbezüglichen Vortrag in Staſsfurt die Fig. 9 vorzeigte, wurde von Herrn Schwab meine Aufmerksamkeit gelenkt auf das Hartsalz, eine Mischung von Kieserit und Chlorkalium, welche bei 25° ausgeschlossen ist, da Kainit die beiden Felder trennt, und so wurde dieses Problem von Herrn Meyerhoffer aufgenommen und gefunden, daſs das Hartsalz ein Produkt von bedeutend höherer Temperatur ist, etwa gegen 70°, wohl der höchsten, von der bis jetzt auf diesem Gebiet sichere Andeutung vorliegt.

Das dritte Merkmal, das Verschwinden einiger Mineralvorkommnisse, könnte ebenfalls als geologisches Thermometer angesetzt werden. So ist z. B. Reichardtit $MgSO_2 . 7H_2O$ in seiner Existenz bedingt durch eine obere Grenze bei 47°, Schönit bei 47½°.

Es handelt sich schliefslich noch um den Druck. Derselbe ist öfters als mögliches Agens bei Bildung von Mineralien angedeutet, welche nur durch Verzögerung beim Laboratoriumsversuch ausbleibt, wie z. B. diejenige von Anhydrit. Bei näherer

Fig. 9.



Betrachtung scheint aber die Rolle des Druckes bei der natürlichen Salzbildung eine verhältnismäfsig kleine zu sein. Für Stafsfurt ist z. B. mit einer Maximalmeereshöhe von 1500 m zu rechnen, was bei einem specifischen Gewicht von 1,2 bei anfangender Salzausscheidung

$$\frac{1500 \times 1{,}2}{10} = 180 \text{ Atmosphären}$$

entspricht.

Nun wird durch Druck, und das ist wohl in erster Linie wesentlich, die Bildungstemperatur, wie oben diejenige von 37° für Langbeinit, verschoben und zwar erhöht, falls, wie im allgemeinen bei diesen unter Wasserabgabe erfolgenden Bildungen, eine begleitende Ausdehnung stattfindet.

Die Gröfse dieser Verschiebungen ist aber von der Ordnung derjenigen, welche der Schmelzpunkt unter ähnlichem Einflufs, also durch Druck, erleidet. Dies läfst sich theoretisch feststellen und wir haben die Bestimmung bei der Bildung des Minerals Tachhydrit $(MgCl_3)_2Ca . 12H_2O$ auch experimentell durchgeführt mit dem erwarteten Ergebnis, dafs eine Atmosphäre nur um einige Tausendstelgrade die betreffende Temperatur, hier 22°, erhöht, genau genommen 0,017°, was für 180 Atmosphären etwa 3° entspricht.

Da nun bei der natürlichen Salzbildung mit Temperaturwechsel zu rechnen ist, die nach den neuesten direkten Beobachtungen an Salzsolen in Siebenbürgen von Kaleczinsky[1]) bis 50° zählen, so kommt der Einflufs des Druckes erst weit nach demjenigen der Temperatur für dieses Problem in Betracht.

---

[1]) Über die ungarischen warmen und heifsen Kochsalzseen. Budapest 1901.

